

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gabrijela Biloš

OBRADA VODA NAPREDNOM OSMOZOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, rujan 2016.

Prije svega zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili ovaj studij i bili velika podrška.

Zahvaljujem svojem mentoru prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na uloženom trudu, savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Sažetak

Napredna osmoza je osmotski vođen membranski proces koji koristi gradijent osmotskog tlaka kako bi potaknuo fluks vode kroz polupropusnu membranu iz pojne kapljevine (s nižim osmotskim tlakom) u osmotsko sredstvo (s višim osmotskim tlakom). Transport molekula vode omogućava postizanje ravnoteže između ta dva sustava.

U radu se objašnjavaju izazovi vezani za naprednu osmozu kao: vanjska i unutrašnja koncentracijska polarizacija, reverzna difuzija soli i blokiranje membrana. Također, opisuju se do sada najučinkovitiji načini smanjenja navedenih problema.

Zahtjevi koje bi trebalo ispuniti idealno osmotsko sredstvo su brojni: visoki osmotski tlak, minimalna reverzna difuzija, mala molekulska masa i niska viskoznost, jednostavna regeneracija, lako rukovanje, kompatibilnost s membranom te da ne smije biti toksično. Postoje dodatni zahtjevi i za "idealne" membrane pa one moraju omogućiti visoki fluks vode, visoko odbacivanje tvari iz pojne kapljevine i osmotskog sredstva, moraju imati nisku koncentracijsku polarizaciju, visoku kemijsku otpornost, visoku mehaničku robusnost, a blokiranje mora biti što manje. Posljedično, razvijen je velik broj različitih osmotskih sredstava i membrana koje u većoj ili manjoj mjeri ispunjavaju navedene zahtjeve.

Napredna osmoza kao nova tehnologija ima različite primjene od kojih se mogu istaknuti: desalinacija, obrada otpadnih voda, prehrambena i farmaceutska industrija i proizvodnja električne energije.

Ključne riječi: napredna osmoza, desalinacija, obrada otpadnih voda, koncentracijska polarizacija

Abstract

Forward osmosis is osmotically driven membrane process that uses the osmotic pressure gradient to encourage the flux of water through a semi-permeable membrane from feed solution (low osmotic pressure) to draw solution (high osmotic pressure). Transportation of water molecules allows a balance between the two systems.

This paper explains the challenges related to forward osmosis such as: external and internal concentration polarization, reverse solute diffusion and membrane fouling. The most effective ways, so far, to reduce these problems are also described.

Requirements that the draw solution should fulfill are numerous: high osmotic pressure, minimal reverse diffusion, low molecular weight and low viscosity, easy recovery, easy manipulation, compatibility with the membrane and zero toxicity. In addition, there are requirements for an ideal membrane: they must provide a high flux of water, high rejection of substances from the feed solution and the draw solution, low concentration polarization, high chemical resistance, high mechanical robustness and low fouling. Therefore, different osmotic agents and membranes that more or less meet these requirements, have been developed.

Forward osmosis as new technology has different applications, some of which can be highlighted: desalination, wastewater treatment, food and pharmaceutical industry and power generation.

Keywords: forward osmosis, desalination, wastewater treatment, concentration polarization

SADRŽAJ:

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 2 |
| 2.1. Procjena osmotskog tlaka..... | 3 |
| 2.2. Modeliranje fluksa vode..... | 3 |
| 2.3. Modeliranje fluksa vode u prisutnosti koncentracijske polarizacije..... | 5 |
| 2.3.1. Vanjska koncentracijska polarizacija..... | 6 |
| 2.3.2. Unutrašnja koncentracijska polarizacija..... | 7 |
| 2.4. Modeliranje reverzne difuzije soli..... | 9 |
| 2.5. Blokiranje membrana..... | 10 |
| 3. OSMOTSKO SREDSTVO..... | 12 |
| 3.1. Idealno osmotsko sredstvo..... | 12 |
| 3.2. Neosjetljiva osmotska sredstva..... | 13 |
| 3.2.1. Anorganske soli..... | 13 |
| 3.2.2. Polimeri i organske molekule..... | 14 |
| 3.3. Osjetljiva osmotska sredstva..... | 15 |
| 3.3.1. Nanočestice..... | 15 |
| 3.3.2. Hidrogelovi..... | 17 |
| 3.3.3. Topljivi plinovi ili hlapljive kapljevine..... | 19 |
| 3.3.4. Osmotska sredstva s promjenjivom polarnošću..... | 21 |
| 3.3.5. Termički osjetljive molekule..... | 22 |
| 4. RAZVOJ MEMBRANA..... | 24 |
| 4.1. Celulozne membrane..... | 24 |
| 4.2. Tankoslojne kompozitne membrane..... | 25 |
| 4.3. Kemijski modificirane membrane..... | 26 |
| 5. PRIMJENA NAPREDNE OSMOZE..... | 27 |
| 5.1. Desalinacija..... | 27 |
| 5.2. Obrada voda lošije kvalitete i ponovna uporaba..... | 29 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 32 |
| 7. SIMBOLI I SKRAĆENICE..... | 33 |
| 8. LITERATURA..... | 36 |
| 9. ŽIVOTOPIS..... | 42 |

1. UVOD

Nedostatak vode nastao je kao posljedica povećanja stanovništva, industrijalizacije, širenja poljoprivrednih aktivnosti, povećanja nejednakosti između ponude i potražnje, nepravilnog upravljanja, degradacije prirodnih vodnih resursa, povećanja regionalnih i međunarodnih sukoba te predstavlja sve veći globalni problem i samim time postaje jedan od ozbiljnijih izazova za znanstvenu zajednicu. Nedavna istraživanja pokazuju da oko 15% ljudi na svijetu nema pristup pitkoj vodi, a 36% svjetske populacije pati od nestašice vode najmanje jednog mjeseca u godini. U prošlom stoljeću potražnja za vodom i njena upotreba porasle su dvostruko više nego što je porasla svjetska populacija. Statističke prognoze i predviđanja pokazuju da bi dvije trećine svjetske populacije mogle biti podvrgnute uvjetima vodnog stresa do 2025. godine. To ne samo da će omesti socioekonomski rast već će predstavljati i prijetnju za zdrave ekosustave.

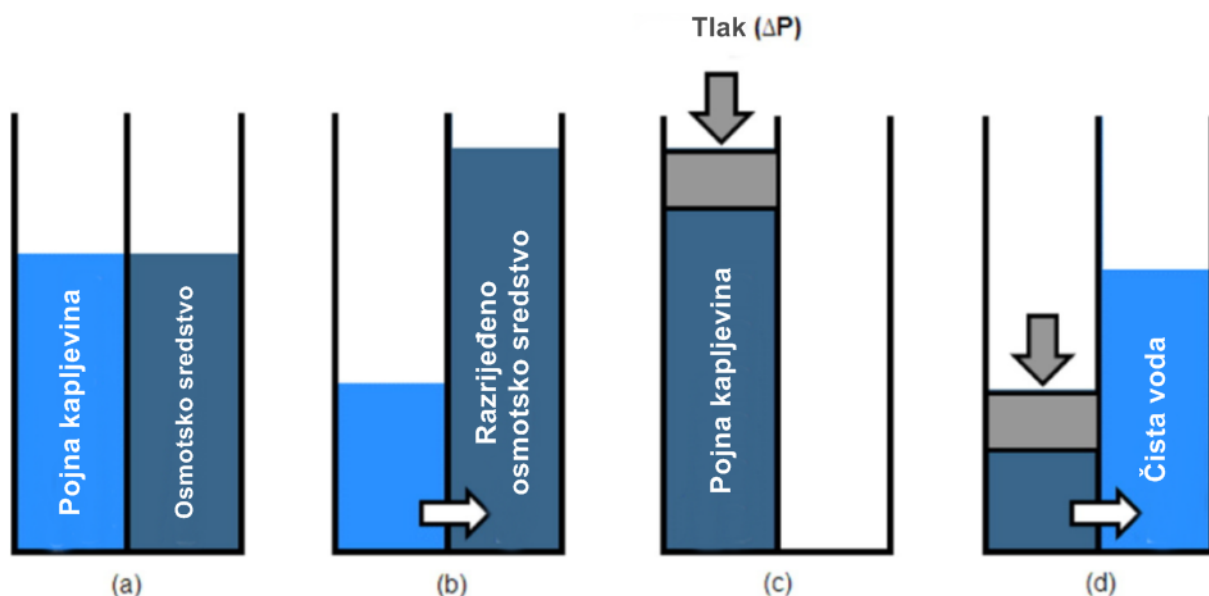
Kako bi se nadopunila opskrba čistom vodom, industrija vode danas se uvelike oslanja na desalinaciju morske vode. Međutim, zbog neraskidivih veza između vode i energije, konvencionalne desalinacijske tehnologije kao npr. reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF), smatraju se energetske zahtjevnima i skupima zbog visoke potrošnje energije, posebno kada se radi o desalinacijskim postrojenjima manjeg kapaciteta. Posljedično, znanstvenici kontinuirano istražuju energetske učinkovite i manje skupe tehnologije za uklanjanje soli iz mora. Tijekom posljednjeg desetljeća, napredna osmoza (NO) se smatra energetske učinkovitom i ekonomičnom alternativom konvencionalnim desalinacijskim tehnologijama. Osim desalinacije, proces napredne osmoze se primjenjuje u obradi otpadnih voda, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, medicini i proizvodnji električne energije.

Ovaj rad opisuje fizikalne principe i teoriju napredne osmoze, ažuriran pregled osmotskih sredstava (prednosti i nedostatke), razvoj membrana te primjenu NO.

2. OPĆI DIO

Koncept osmoze je čovjeku poznat od davnina. Napredna osmoza je osmotski vođen membranski proces koji koristi gradijent osmotskog tlaka kako bi potaknuo fluks vode kroz polupropusnu membranu iz pojne kapljevine (s nižim osmotskim tlakom) u osmotsko sredstvo (s višim osmotskim tlakom). Transport molekula vode omogućava postizanje ravnoteže između ta dva sustava.

Tijekom procesa NO, membrana zadržava ione soli ili druge nečistoće te se time pojna kapljevina (PK) koncentrira, a osmotsko sredstvo (OS) razrjeđuje. Nakon toga, pročišćena se voda mora odvojiti od razrijeđenog OS, a to se može postići reverznom osmozom. Za razliku od RO, NO koristi prirodni gradijent tlaka preko membrane za transport molekula vode i ne zahtijeva primjenu hidrauličkog tlaka. ^[1]



Slika 1. (a) Kod NO pojna kapljevina visokog kemijskog potencijala odvojena je od osmotskog sredstva nižeg kemijskog potencijala polupropusnom membranom. (b) Zbog razlike u osmotskim tlakovima molekule vode se transportiraju iz pojne kapljevine u osmotsko sredstvo kod NO. (c) Kod RO hidraulički tlak se primjenjuje na pojnu kapljevinu kako bi se savladao osmotski tlak. (d) Primjena tlaka tjera molekule vode kroz polupropusnu membranu kod RO.

2.1. Procjena osmotskog tlaka

Računanje osmotskog tlaka kod NO procesa je važan korak jer je osmotski tlak osnovna pokretačka sila. Van't Hoffova jednadžba daje osnovu za procjenu osmotskog tlaka za razrijeđene otopine u sljedećem jednostavnom izrazu:

$$\pi = cRT \quad (1)$$

Gdje je c molarna koncentracija otopine, R opća plinska konstanta, a T temperatura. Ako je otopljena tvar jaki elektrolit koji potpuno disocira u vodi i sadrži m iona, onda van't Hoffova jednadžba prelazi u sljedeći oblik:

$$\pi = \frac{mx_1RT}{V_2} \quad (2)$$

Gdje je x_1 molarni udio elektrolita, a V_2 molarni volumen vode. Osmotsko sredstvo kod NO desalinacije je visoko koncentrirana otopina soli. Uzimajući u obzir neidealno ponašanje pojne kapljavine i osmotskog sredstva kod NO, jednadžba prelazi u sljedeći oblik koji se može koristiti za procjenu osmotskog tlaka:

$$\pi = \varphi cRT \quad (3)$$

Gdje je φ koeficijent osmotskog tlaka. ^[2]

Osmotski tlak pojne kapljavine i osmotskog sredstva se također mogu lako procijeniti koristeći OLI Stream Analyzer. ^[3]

2.2. Modelirane fluksa vode

Opća jednadžba koja opisuje fluks vode kod napredne osmoze, reverzne osmoze i tlakom usporene osmoze je:

$$J_w = A(\sigma\Delta\pi - \Delta P) \quad (4)$$

Pri čemu je J_w fluks vode, A koeficijent permeabilnosti membrane, σ koeficijent odbijanja (zadržavanja), $\Delta\pi$ diferencijal osmotskog tlaka, a ΔP primijenjeni hidraulički tlak. ^[4]

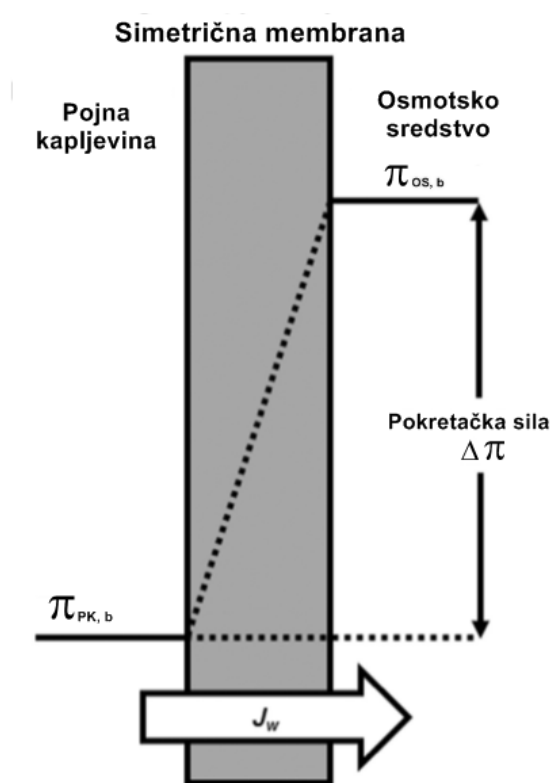
Koeficijent odbijanja jednak je 1 kada membrana u potpunosti zadržava otopljene tvari. To se obično pretpostavlja za NO procese jer je zadržavanje tvari visoko (R_{NaCl} : 93-95%) te se zbog toga obično zanemaruje pri modeliranju.

U jednadžbi (4), $(\sigma\Delta\pi - \Delta P)$ predstavlja efektivnu pokretačku silu za transport molekula vode kroz membranu. Budući da kod NO nema primjene hidrauličkog tlaka, jednadžba (4) se može izraziti kao:

$$J_w = A\sigma\Delta\pi_{UK} = A\sigma(\pi_{OS,b} - \pi_{PK,b}) \quad (5)$$

Gdje je $\pi_{OS,b}$ osmotki tlak osmotskog sredstva, a $\pi_{PK,b}$ osmotski tlak pojne kapljavine.

Jednadžba (5) vrijedi strogo za guste simetrične membrane koje u potpunosti odbijaju nečistoće i gdje je pokretačka sila za molekule vode razlika u osmotskim tlakovima OS i PK.^[1]



Slika 2. Idealna pokretačka sila (razlika u osmotskim tlakovima) u slučaju simetričnih membrana.

Loeb i suradnici razvili su izraz kojim se predviđa fluks vode pri desalinaciji naprednom osmozom. Jednadžba pretpostavlja da je pokretačka sila razlika osmotskih tlakova između otopina. Jednadžba, primjenjiva samo za niske vrijednosti fluksa je sljedeća:

$$J_w = \frac{1}{K} \ln \left(\frac{\pi_{OS,b}}{\pi_{PK,b}} \right) \quad (6)$$

Pri čemu K predstavlja otpor koji pruža potporni sloj NO membrane pri difuziji otopljene tvari. K se može procijeniti iz jednadžbe:

$$K = \frac{S}{D} \quad (7)$$

Gdje je S strukturni parametar membrane, a D difuzijski koeficijent. ^[4]

2.3. Modeliranje fluksa vode u prisutnosti koncentracijske polarizacije

Bitno je napomenuti da je većina NO membrana po svojoj prirodi asimetrična i sintetizirana s aktivnim gustim slojem (za odbijanje soli) koji je podržan poroznim potpornim slojem. Takva struktura rezultira dvama orijentacijama membrane. Prva orijentacija, u kojoj je aktivni sloj okrenut prema OS tipična je za tlakom usporenu osmozu (TUO). Druga, u kojoj je aktivni sloj membrane okrenut prema PK, a porozni potporni sloj prema OS, tipična je za NO obradu vode. Općenito, razlika osmotskog tlaka kroz aktivni sloj NO membrane je znatno manja u usporedbi s ukupnom teoretskom razlikom osmotskih tlakova u jednadžbi (5). To rezultira znatno manjim fluksom od teoretskog. Niži fluks vode u NO obradi pripisuje se neizbježnim fenomenom vezanim za membrane poznatim pod nazivom koncentracijska polarizacija (KP). Efekti koncentracijske polarizacije su jedno od najvećih izazova za praktičnu primjenu napredne osmoze. KP povećava koncentraciju pojne kapljavine i njen osmotski tlak uz samu membranu, a istovremeno smanjuje koncentraciju i osmotski tlak osmotskog sredstva na aktivnom sloju membrane. Zbog toga se jednadžba (5) mora izmijeniti:

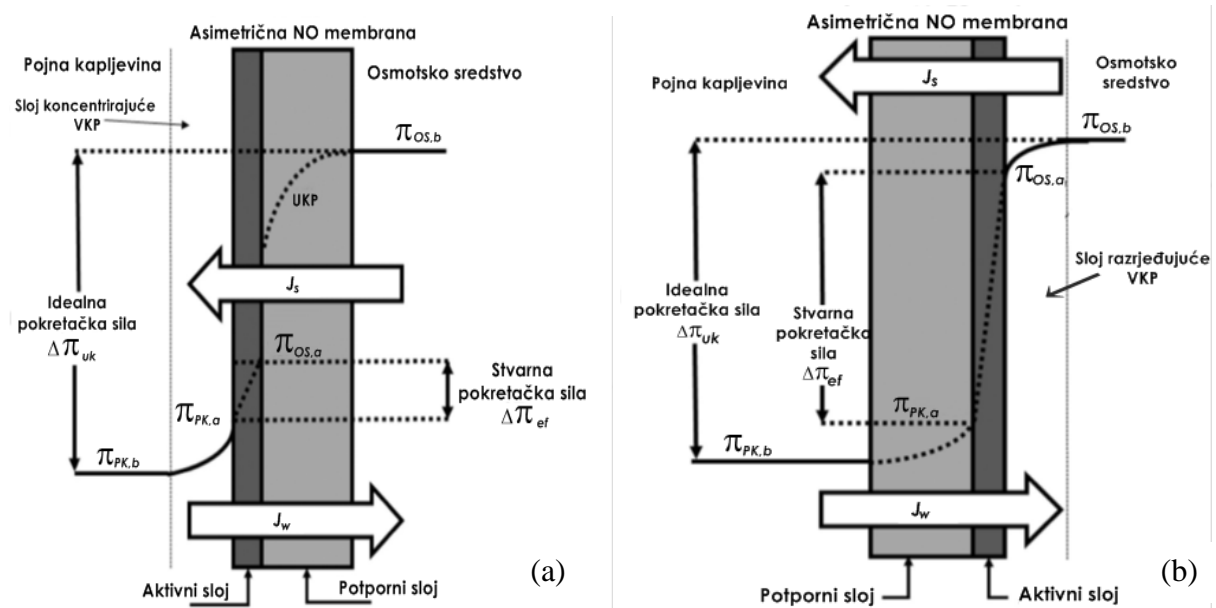
$$J_w = A\sigma\Delta\pi_{ef} = A\sigma(\pi_{OS,a} - \pi_{PK,a}) \quad (8)$$

Pri čemu su $\pi_{OS,a}$ i $\pi_{PK,a}$ osmotski tlakovi osmotskog sredstva i pojne kapljavine na aktivnom sloju membrane. Drugim riječima, efektivna razlika osmotskih tlakova ($\Delta\pi_{ef}$) bit će znatno manja nego u slučaju bez KP. ^[5]

Dvije vrste KP učinaka smanjuju razliku osmotskog tlaka u NO procesima, a nazivaju se unutarnja koncentracijska polarizacija (UKP) i vanjska koncentracijska polarizacija (VKP).

2.3.1. Vanjska koncentracijska polarizacija

VKP se javlja na aktivnom sloju membrana i može biti koncentrirajuća VKP i razrjeđujuća VKP, ovisno o orijentaciji membrane. Koncentrirajuća VKP se događa kada je aktivni sloj okrenut prema pojnoj kapljevini (kao kod NO procesa), a razrjeđujuća kada je aktivni sloj orijentiran prema osmotskom sredstvu što je slučaj kod TUO.



Slika 3: (a) Koncentrirajuća VKP, (b) Razrjeđujuća VKP.

Ukupni učinak koncentrirajuće VKP je u tome što povećava koncentraciju pojne kapljevine na aktivnom sloju membrane zbog povećanja otopljenih tvari na membrani. Time se povećava osmotski tlak pojne kapljevine $\pi_{PK,a}$ i stoga smanjuje protok jer se smanjuje pokretačka sila. Međutim, učinak VKP na fluks vode pri desalinaciji naprednom osmozom može se smanjiti povećanjem protoka i turbulencija na površini membrane ili optimiziranjem stope prodiranja vode. Osim toga, NO je proces pri kojemu se ne koristi hidraulički tlak pa nema značajnog nakupljanja otopljene tvari na membrani. Učinak VKP na fluks vode je dakle minimalan i nije značajan problem. ^[6]

McCutcheon i Elimelech^[7] poslužili su se teorijom graničnog sloja kako bi prikazali modele za procjenu fluksa vode u prisutnosti koncentrirajuće VKP u NO desalinacijskim procesima. Koncentrirajuća VKP je modelirana na sljedeći način:

$$\frac{\pi_{PK,m}}{\pi_{PK,b}} = \exp\left(\frac{J_w}{k_{PK}}\right) \quad (9)$$

Pri čemu je $\pi_{PK,m}$ osmotski tlak pojne kapljavine na površini membrane, $\pi_{PK,b}$ osmotski tlak pojne kapljavine u unutrašnjosti i k_{PK} koeficijent prijenosa tvari pojne kapljavine.

U slučaju razrjeđujuće VKP fluks je modeliran na sljedeći način:

$$\frac{\pi_{OS,m}}{\pi_{OS,b}} = \exp\left(-\frac{J_w}{k_{OS}}\right) \quad (10)$$

Pri čemu je $\pi_{OS,m}$ osmotski tlak osmotskog sredstva na površini membrane, $\pi_{OS,b}$ osmotski tlak osmotskog sredstva u unutrašnjosti i k_{OS} koeficijent prijenosa tvari osmotskog sredstva.

Međutim, treba napomenuti da se za NO desalinaciju koristi jednačba (9) jer se očekuje da će VKP biti koncentrirajuća. Općenito, koeficijent prijenosa tvari (k) povezan je sa Sherwoodovim brojem (Sh), difuzijskim koeficijentom (D) i hidrauličkim promjerom (d_h) na sljedeći način:

$$k = \frac{Sh D}{d_h} \quad (11)$$

2.3.2. Unutrašnja koncentracijska polarizacija

Istraživanja su pokazala da je glavni faktor koji doprinosi padu prolaska vode kroz membranu u NO unutrašnja koncentracijska polarizacija, fenomen koji se odvija kod asimetričnih NO membrana. Kao i VKP, UKP može biti koncentrirajuća ili razrjeđujuća, ovisno o orijentaciji membrane.

Koncentrirajuća unutrašnja koncentracijska polarizacija

Koncentrirajuća UKP je posljedica prodiranja vode i otopljene tvari kroz porozni potporni sloj i uzrokuje nakupljanje otopljene tvari u poroznom potpornom sloju i stvaranje polariziranog sloja na aktivnom sloju membrane. To se događa u slučajevima kada je aktivni sloj asimetrične membrane orijentiran prema OS kao što je prikazano na slici 3(b). Koncentrirajuća UKP slična je koncentrirajućoj VKP s jedinom razlikom, a to je da se koncentrirajuća UKP javlja u poroznom potpornom sloju membrane i stoga se njen učinak ne može smanjiti jednostavnom manipulacijom strujanja i turbulencijom. Posljedično, smanjuje se pokretačka sila osmotskog tlaka, a time i prodiranje vode. Budući da koncentrirajuća UKP nije veliki problem kod NO, u ovom radu se ne razmatraju jednačbe modela. ^[1]

Razrjeđujuća unutrašnja koncentracijska polarizacija

Razrjeđujuća UKP ima veće učinke na NO. Aktivni sloj je orijentiran prema pojnoj kapljevini, a transport vode od pojne kapljevine do osmotskog sredstva uzrokuje razrjeđenje osmotskog sredstva unutar poroznog potpornog sloja membrane (Slika 3a). Ovaj fenomen je jedan od najvećih izazova za istraživanja NO. UKP može dovesti do pada fluksa vode do čak 80% u usporedbi s fluksom koji je dan jednadžbom (5). To se također vidi ako se usporede osmotski tlakovi u unutrašnjosti s idealnima (Slika 3a).^[5]

Loeb i suradnici^[9] predložili su sljedeću jednadžbu za predviđanje fluksa vode u prisustvu razrjeđujuće UKP kod NO (kada je pojna kapljevina orijentirana prema aktivnom sloju membrane):

$$J_w = \left(\frac{1}{K}\right) \ln \left(\frac{B + A\pi_{OS}}{B + J_w + A\pi_{PK}} \right) \quad (12)$$

McCutcheon i Elimelech^[10] predstavili su cjelovit model za procjenjivanje fluksa vode kod desalinacije pomoću NO uzimajući u obzir i koncentrirajuću i razrjeđujuću UKP u slučaju kada je aktivni sloj membrane orijentiran prema pojnoj kapljevini, a porozni potporni sloj prema osmotskom sredstvu:

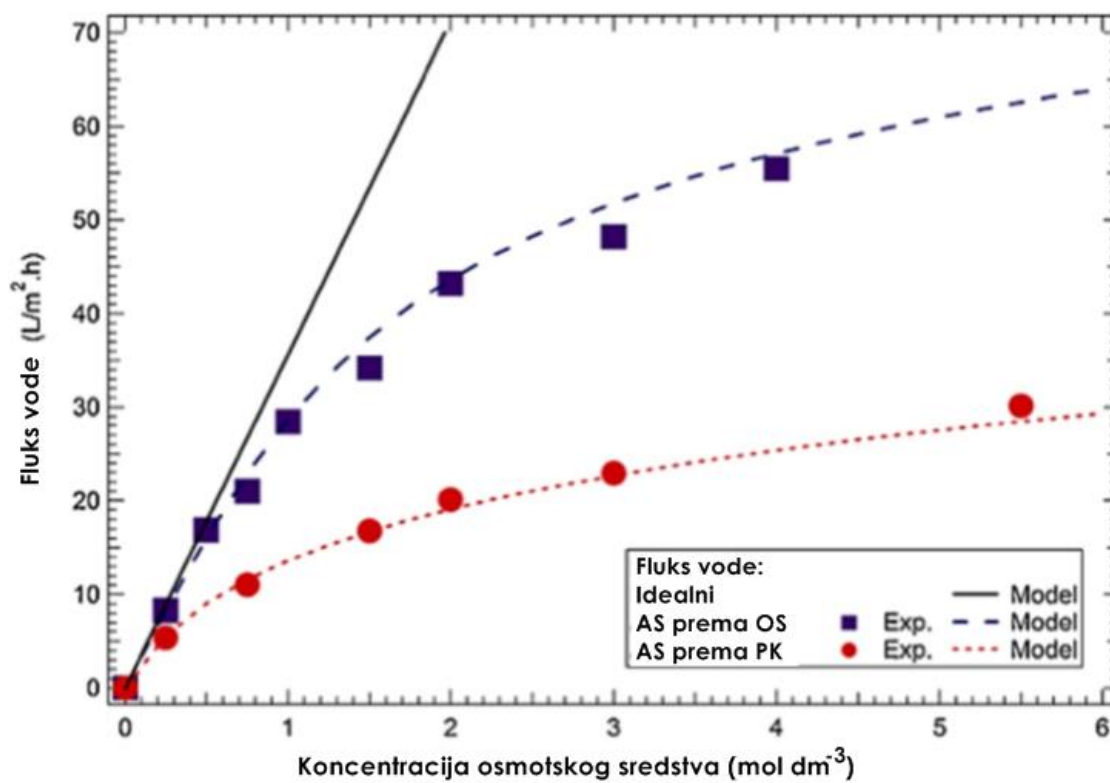
$$J_w = A \left[\pi_{OS,b} \exp(-J_w K) - \pi_{PK,b} \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) \right] \quad (13)$$

Jednadžba (13) omogućava lako predviđanje fluksa vode pri niskim koncentracijama osmotskog sredstva koristeći samo parametre membrane i mjerljive eksperimentalne uvjete.

Qin i suradnici^[11] proučavali su individualni doprinos razrjeđujuće UKP i koncentrirajuće UKP koristeći modeliranje i pilot-scale istraživanja. Zaključili su da se njihovi modeli mogu koristiti za odabir različitih osmotskih sredstava. Rezultati su pokazali da razrjeđujuća UKP doprinosi smanjenju prodiranja vode 99,9%. Također, pokazano je da se fluks može povećati korištenjem osmotskog sredstva s višim koeficijentom difuzije i korištenjem tanjeg potpornog sloja asimetrične NO membrane.

Tang i suradnici^[12] su pomoću modeliranih jednadžbi i eksperimenata proučavali zajednički utjecaj UKP i blokiranja membrana na fluks vode kod NO i TUO. Iako se utvrdilo da je fluks vode stabilan, zabilježena je snažna UKP u slučaju kada je pojna kapljevina

orijentirana prema aktivnom sloju membrane. Osim toga, rezultati su pokazali da je učinak UKP veći za koncentriranija osmotska sredstva. Rezultati su prikazani na slici 4.



Slika 4. Fluks vode kao funkcija koncentracije osmotskog sredstva

2.4. Modeliranje reverzne difuzije soli

Reverzna difuzija soli (RDS) još je jedan od problema i izazova za NO. U idealnom slučaju, polupropusna membrana koja se koristi za NO ne bi smjela dopustiti prolazak osmotskog sredstva u pojnu kapljevину. Rani modeli za predviđanje fluksa vode pretpostavljali su da je RDS zanemariva. Nažalost, nema idealne membrane, tj. nema membrane koja bi bila savršeno polupropusna pa male količine osmotskog sredstva prolaze kroz membranu prema pojnoj kapljevini zbog razlike u koncentracijama otopljenе tvari.

Lay i suradnici^[13] pokazali su da RDS može imati značajan utjecaj na UKP i učinkovitost NO. RDS može povećati troškove NO ukoliko skupo osmotsko sredstvo prodire u pojnu kapljevину. Troškovi će se također povećati i ako je OS štetno za okoliš jer će biti potrebna dodatna obrada koncentrata pojne kapljevine prije ispuštanja u okoliš^[14]. Općenito, upotreba viševalentnih iona za OS može smanjiti RDS zbog njihovog niskog koeficijenta difuzije. Međutim, korištenje viševalentnih iona kao OS može uzrokovati ozbiljnu UKP zbog relativno velike veličine iona i malih difuzijskih koeficijenata. Osim toga neki viševalentni

ioni mogu povećati sklonost membrane blokiranju nakon kontakta s tvarima u pojnoj kapljevini koje uzrokuju blokiranje^[6].

Nekoliko modela u literaturi opisuje RDS. Općenito, Fickov zakon se koristi za opisivanje fluksa soli kroz polupropusnu membranu:

$$J_s = B\Delta c \quad (14)$$

Pri čemu je J_s reverzni fluks soli, B koeficijent permeabilnosti membrane za otopljenu tvar i Δc diferencijal koncentracija otopljene tvari s obje strane membrane.^[15]

Nedavno je razvijena nova metoda za utvrđivanje reverznog fluksa soli osmotskog sredstva i pojne kapljevine kod NO. U studiji je predloženo korištenje prividnog koeficijenta permeabilnosti membrane na strani osmotskog sredstva (B_{OS}) i pojne kapljevine (B_{PK}) umjesto samo B kao u modelima razvijenim prije. Sljedeće jednadžbe su prve koje razmatraju i fluks osmotskog sredstva ($J_{OS,s}$) i pojne kapljevine ($J_{PK,s}$) te uzimaju u obzir koncentrirajuću VKP i razrjeđujuću UKP: ^[16]

$$J_{OS,s} = B_{OS} \left[\frac{C_{OS,b} \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right)}{1 + \frac{B_{OS}}{J_w} \left(1 - \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right)\right)} \right] \quad (15)$$

$$J_{PK,s} = B_{PK} \left[\frac{C_{PK,b} \exp\left(-\frac{J_w}{K_{OS}}\right)}{1 + \frac{B_{PK}}{J_w} \left(1 - \exp\left(\frac{J_w}{K_{OS}}\right)\right)} \right] \quad (16)$$

2.5. Blokiranje membrana

Blokiranje membrana kod napredne osmoze je neizbježan fenomen kojemu je uzrok taloženje i adsorpcija sastojaka pojne kapljevine na membrani. To mogu biti organski i anorganski spojevi, soli, koloidi i mikroorganizmi. Kako voda prodire prema osmotskom sredstvu, tvari koje uzrokuju blokiranje akumuliraju se na površini membrane. To uzrokuje stvaranje adsorpcijskog sloja koji ne samo da stvara dodatni otpor prolasku vode već i povećava efekte koncentracijske polarizacije.^[17] Osim toga, blokiranje membrana smanjuje membranski vijek što kao posljedicu ima veće troškove za rad i održavanje.^[18]

U usporedbi s morskom vodom, otpadna voda ima manji osmotski tlak, ali veću sklonost blokiranju. Budući da je napredna osmoza proces s nižom tendencijom blokiranja, obrada otpadnih voda pomoću NO intenzivno se istražuje.^[5]

Znanstvenici se slažu da je NO proces s manje izraženim fenomenom blokiranja membrana. Sloj koji se formira je labav i uklanjanje je relativno jednostavno. Periodičnim ispiranjem membrana se može postići gotovo potpuno uspostavljanje prijašnjeg fluksa vode.^[19] Osim periodičnog ispiranja, još jedan od načina smanjenja blokiranja je uvođenje hidrodinamičkih sila smicanja u blizini površine membrane. Međutim, to dovodi do povećanja potrošnje energije. Hidrodinamičke metode ublažavanja blokiranja membrana uključuju uvođenje mjehurića zraka koristeći se višim protocima, pulsirajućim protokom ili korištenjem promotora turbulentnog strujanja.^[20] Površinska svojstva membrane također značajno utječu na sklonost membrane blokiranju.

Većina studija o blokiranju je provedena na membranama od celuloza acetata zbog njihove komercijalne dostupnosti. Međutim, blokiranje tankoslojnih kompozitnih membrana (TKM) zahtijeva posebnu pažnju zbog njihove relativno visoke hidrofobnosti i hrapave površine. Nedavne studije bile su usmjerene na modificiranje površine aktivnog sloja TKM. Jedna od metoda za povećanje otpornosti blokiranju je PEGylation koja uključuje naciepljivanje hidrofilnog polimera polietilen glikola (PEG) na aktivni sloj membrane. PEGylation rezultira stvaranjem PEG polimernog kista koji odbija tvari koje uzrokuju blokiranje membrane. Međutim, to povećanje otpornosti membrane na blokiranje uzrokuje i smanjenje fluksa vode zbog dodatnih hidrauličkih otpora uzrokovanih polimerom.^[21] Potrebna su daljnja istraživanja kako bi se smanjilo blokiranje i razumjeli mehanizmi blokiranja TKM pri NO.

3. OSMOTSKO SREDSTVO

3.1. Idealno osmotsko sredstvo

Dostupnost prikladnog OS je presudna za unaprjeđenje tehnologije NO. Odgovarajuće OS ne samo da promovira učinkovitost procesa već i štedi na troškovima kasnije regeneracije i nadolijevanja OS. Uz minimalnu toksičnost i nisku cijenu, idealno OS mora ispunjavati različite zahtjeve.

Visoki osmotski tlak

Osmotsko sredstvo prvo mora generirati visoki osmotski tlak. Kako je razlika u osmotskom tlaku pokretačka sila NO, osmotski tlak OS mora biti viši u odnosu na osmotski tlak PK kako bi se osigurao pozitivan fluks permeata. Prema Morseovoj jednadžbi, koja vrijedi za razrijeđene ionske otopine, a izvedenoj iz van't Hoffove jednadžbe, osmotski tlak, π , može se izraziti:

$$\pi = icRT = i \left(\frac{n}{V} \right) RT \quad (17)$$

Pri čemu je i van't Hoffov faktor, c molarna koncentracija otopine koja je jednaka omjeru količine otopljenog tvari (n) i volumena otopine (V), R je opća plinska konstanta, a T temperatura.

Dakle, kako bi se postigao visoki osmotski tlak, važna je dobra topljivost OS u vodi kako bi se postigla što veća koncentracija. Osim toga, otopljeni tvar koja u potpunosti disocira u vodi je poželjnija jer to rezultira visokom vrijednošću i . Zbog toga se preferiraju viševalentne tvari s visokom topljivosti u vodi i visokim stupnjem disocijacije.

Minimalna reverzna difuzija soli

Većina membrana za NO nije idealno polupropusna te zbog toga osmotsko sredstvo može prijeći u pojnu kapljevину.^[22] Ovaj obrnuti fluks nastaje zbog velike razlike u koncentracijama OS i PK. Reverzna difuzija soli negativno utječe na proces NO jer smanjuje pokretačku silu, onečišćuje PK i poskupljuje troškove obnavljanja OS. Na primjer, ukoliko se NO koristi za obogaćivanje proteina ili farmaceutika, RDS može smanjiti njihovu čistoću ili ih čak razgraditi ukoliko su osjetljivi na sol.^[23] Za proizvodnju pitke vode bitno je da koncentracije OS u krajnjem proizvodu budu manje od maksimalno dozvoljenih zakonom. U

osmotskom membranskom bioreктору, RDS akumulira OS u bioreктору što može imati negativne učinke na mikroorganizme.^[24] Zbog toga je minimalan RDS od vitalne važnosti za NO proces.

Jednostavna regeneracija

NO se uobičajeno koristi s još nekim procesom za proizvodnju čiste vode. Na primjer, desalinacija NO obično se sastoji od dva koraka: (1) ekstrakcija vode iz morske vode pomoću OS i (2) separacija vode od razrijeđenog OS pomoću reverzne osmoze, nanofiltracije, ultrafiltracije, membranske destilacije (MD) ili drugih termičkih metoda. Ti procesi troše energiju jer je za njihov rad potreban ili visok tlak ili zagrijavanje kako bi regenerirali (koncentrirali) OS. Dakle, jednostavna regeneracija osmotskog sredstva je poželjna kako bi se smanjila potrošnja energije i ukupni troškovi rada.^[5]

Mala molekulska masa i niska viskoznost

Kao što je prethodno spomenuto, koncentracijska polarizacija, posebice UKP, djelomično je uzrokovana niskim koeficijentom difuzije OS. Budući da je koeficijent difuzije OS obrnuto proporcionalan molekulskoj masi i viskoznosti otopine, OS s velikom molekulskom masom i visokom viskoznosti imalo bi niski koeficijent difuzije, dakle značajnu UKP.

Ostali zahtjevi uključuju čvrsto stanje pri sobnoj temperaturi za lako rukovanje te kompatibilnost s membranom.

3.2. Neosjetljiva osmotska sredstva

U ovom radu dan je pregled razvoja OS i njihova kategorizacija. Neosjetljiva osmotska sredstva su ona kod kojih ne dolazi do značajne promjene u afinitetu za vodu kao odgovor na podražaje kao što su promjena pH, temperature, elektromagnetskog polja ili svjetla.

3.2.1. Anorganske soli

Na početku istraživanja osmotskih sredstava, anorganske soli poput NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Ca(NO₃)₂, KHCO₃ i druge sustavno su se proučavale dugi niz godina. Te početne studije razvile su korisne protokole za procjenu anorganskih soli kao OS uspoređujući bitne parametre kao što su fluks vode, reverzna difuzija soli, gubitak OS tijekom regeneracije

pomoću RO kao i troškove nadolijevanja. Ove studije bile su jako korisne, iako nijedno OS nije nadmašilo ostale u svim parametrima koji su se ocjenjivali. Na primjer, KCl generira najveći fluks vode, dok MgSO_4 postiže najvišu stopu zadržavanja tijekom regeneracije pomoću RO dugujući to svojim velikim dvovalentnim ionima.^[25] Proučavanje široko dostupnih anorganskih soli kao OS vrlo je korisno u razumijevanju relevantnih problema vezanih za NO kao što su koncentracijska polarizacija i transport vode.^[26] Pri tome treba napomenuti da rasprava o njihovoj regeneraciji nakon NO nedostaje. Razlog tome je vjerojatno činjenica da se za njihovu regeneraciju koriste konvencionalne i starije metode kao npr. MD, toplinska destilacija, NF i RO. Zbog toga što su to već dobro poznate metode, sami proces NO je uglavnom bio u fokusu istraživanja.

3.2.2. Polimeri i organske molekule

Osim jednostavnih anorganskih soli, mnogi u vodi topljivi polimeri i organski spojevi istraživani su kao neosjetljiva OS. Linearni polinatrijev akrilat (PSA), tipični polielektrolit, testiran je kao OS za desalinaciju morske vode naprednom osmozom.^[27] Zabilježen je početni fluks vode od $5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. U usporedbi s jednostavnim anorganskim solima s manjim molekulskim masama, polielektroliti imaju mnogo nižu reverznu difuziju u pojnu kapljevinu zbog svoje veće molekulske mase. Međutim, veća viskoznost otopine polielektrolita povećava probleme poput koncentracijske polarizacije i poteškoće u cirkulaciji pri NO i procesu regeneracije. Navedeni nepovoljni učinci povećavaju se kako se povećava molekulska masa polielektrolita.^[28] Osim mijenjanja strukture monomera i sastava polielektrolita, također je istražen i utjecaj strukture molekula, u rasponu od linearnih do razgranatih i dendritičkih lanaca. Zadnji imaju visoke flukseve vode tijekom NO i regeneracije OS zbog niže viskoznosti i nižeg radijusa giracije (srednji kvadrat udaljenosti dijelova nekog objekta od centra mase tog objekta) od linearnih polielektrolita pri sličnim osmotskim tlakovima.^[29]

U međuvremenu, organske soli ili organski elektroliti čije su molekulske mase obično veće nego anorganskih soli ali manje od polielektrolita (između 100 do 1000 g mol^{-1}), također su ispitivane. Takve tvari imaju nisku viskoznost i generiraju veće flukseve vode nego polimeri, a uz to imaju nižu reverznu difuziju od anorganskih soli. Ispitivana su mnoga OS uključujući heksavalentne fosfazenske soli^[30], etilendiamintetrapropionske soli^[31], etilendiamintetraoctene soli^[32], dipolni ioni ("zwitterioni")^[33] i ionske tekućine. Slično polielektrolitima, njihova regeneracija ovisi o NF ili MD, a uloga im je da zamijene monovalentne anorganske soli kao što je NaCl zahvaljujući nižoj reverznoj difuziji i sličnom

fluksu vode. Ipak, izvještaji o ekonomskoj isplativosti zamjene NaCl ovim OS pokazuju da čak i komercijalno dostupni dipolni ioni imaju višu cijenu od NaCl unatoč nižem reverznom fluksu.^[33] Cijena pomno sintetiziranih organskih soli vjerojatno bi bila još i viša.

Tenzidi (površinski aktivne tvari) su još jedna zanimljiva skupina organskih soli koje se koriste kao OS, a njihova svojstva su se proučavala u membranskom bioreaktoru baziranom na NO.^[34] Relativno konstantan, iako umjereno visok osmotski tlak pri koncentracijama iznad kritične koncentracije micela je odgovoran za stabilan fluks vode. Ova jedinstvena karakteristika površinski aktivnih tvari bi se trebala još dodatno istražiti u budućnosti.

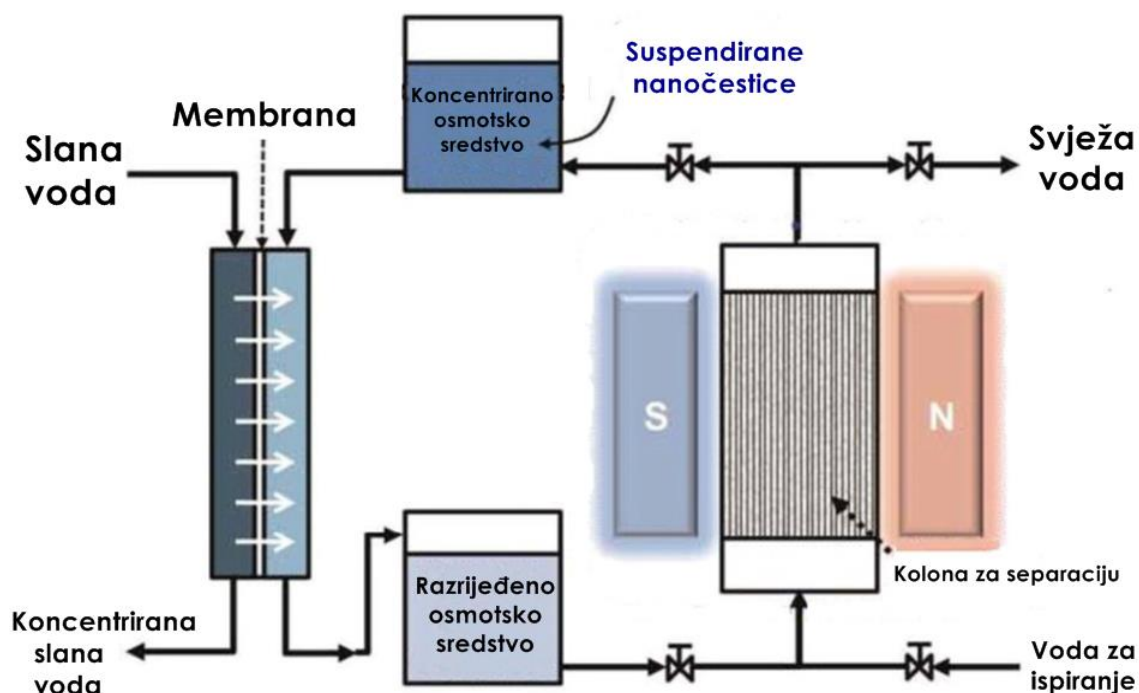
3.3. Osjetljiva osmotska sredstva

Osjetljiva OS spadaju u klasu pametnih OS jer nakon izlaganja nekom od podražaja (električno ili magnetsko polje, temperatura, pH ili svjetlost) bitno mijenjaju svoj afinitet za vodu. To omogućava jednostavniju regeneraciju, zadržavajući dovoljno visoku sposobnost privlačenja vode.^[35]

3.3.1. Nanočestice (NČ)

Nanočestice su čestice dimenzija između 1 i 100 nm. OS nastaje tako da se nanočestice dispergiraju u vodi. Teoretski gledano, one imaju vrlo niski reverzni fluks jer su im dimenzije veće od pora NO membrana. Ionske vrste se uvijek nalaze na površini nanočestica kako bi se povećao osmotski tlak. Na primjer, Na⁺ u paru s ugljikovim kvantnim točkama (carbon quantum dots) u stanju je generirati fluks vode pri desalinaciji morske vode, ali još uvijek nemaju jasnu prednost nad već spomenutim polielektrolitima.^[36]

Fokus korištenja nanočestica kao OS je uglavnom na paramagnetskim nanočesticama. Pretpostavljalo se da će takve nanočestice, npr. Fe₃O₄ s dodacima na površini, generirati osmotski tlak dovoljan za ekstrakciju vode preko NO membrane te se brzo odvojiti iz OS u magnetskom polju kao što je prikazano na slici.



Slika 5. Shematski prikaz korištenja nanočestica kao osmotskog sredstva u desalinaciji naprednom osmozom

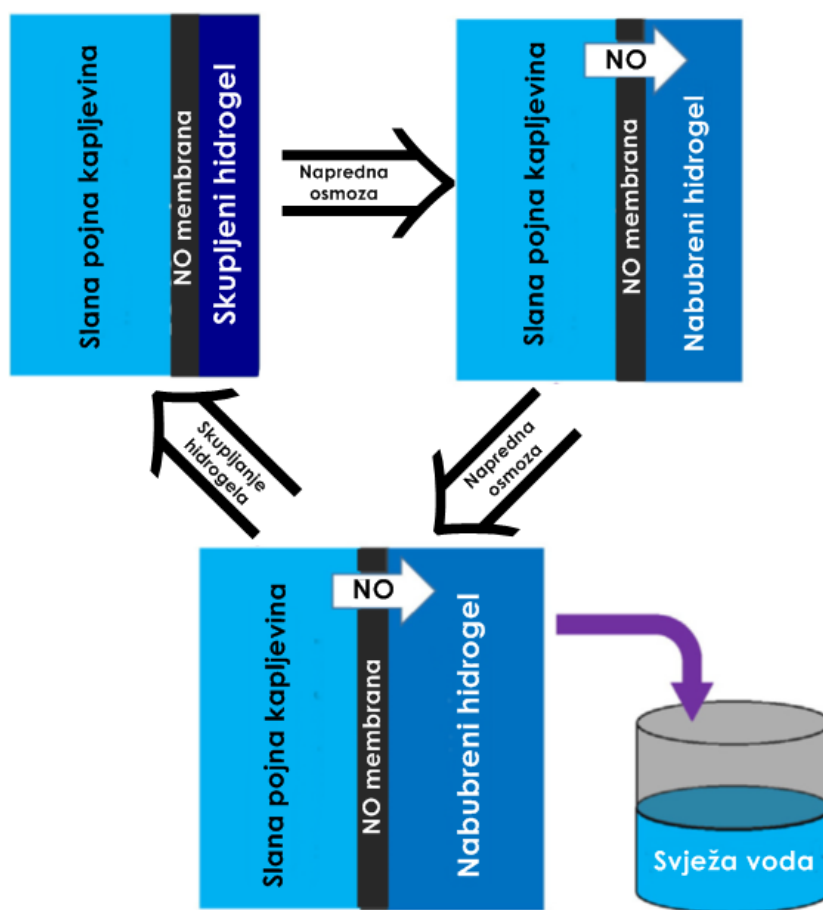
Koncept primjene magnetskih čestica kao OS vrlo je privlačan zbog lakoće regeneracije korištenjem magneta, uz održavanje vrlo niske reverzne difuzije. Međutim, fluks vode u NO mnogo je manje impresivan čak i kada se kao pojna kapljevina koristi deionizirana voda.^[37] Kim i suradnici^[38] otkrili su da, iako se u NO prednost daje manjim nanočesticama, one manje od 11 nm nije lako odvojiti čak i pod jakim magnetskim poljem, dok je NČ koje su veće (20 nm) teško odvojiti od magnetske kolone za razdvajanje. Osim toga, NČ s jednakim dimenzijama su najpoželjnije za učinkovitu regeneraciju membranskim procesom. Međutim, postizanje toga u većim količinama je još uvijek izazov. Dodatan problem je i aglomeriranje NČ pod magnetskim poljem tijekom regeneracije.

Jedno od mogućih rješenja je uvođenje hidrofobne veze između čestica kako bi se olakšala regeneracija, tj. koristilo slabije magnetsko polje za ublažavanje aglomeracije. Polimeri ili hidrogelovi nanoseni su na nanočestice kako bi se spriječila nepovratna aglomeracija. Fluks vode od $2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ je postignut čak i kada je pojna kapljevina bila morska voda. Stabilan fluks tijekom NO može se održavati i nakon 5 ciklusa regeneracije. Međutim, sinteza NČ je složena i samo 50% čestica se može regenerirati magnetskim poljem pri temperaturi iznad donje kritične temperature otopine (DKTO), dok se ostatak i dalje treba regenerirati pomoću NF.^[39] Zabilježeno je da korištenje električnog umjesto magnetskog polja

može smanjiti aglomeraciju čestica.^[40] Iako ne postoji jasna strategija na vidiku za dodatno povećavanje osmotskog tlaka kako bi se takva OS koristila za desalinaciju velikih razmjera, svoju primjenu su našla u obogaćivanju proteina.^[41]

3.3.2. Hidrogelovi

Hidrogelovi su umreženi hidrofilni polimeri s vodom zarobljenom unutar mreže. Njihova potencijalna uloga za desalinaciju prvi put je testirana izravnim uranjanjem polielektrolitnih hidrogelova u morsku vodu.^[42] Međutim, salinitet vode istisnute iz hidrogela pod velikim hidrauličkim tlakom pokazao je da nije postignuto visoko odbijanje soli, a i regeneracija vode je također niska. Stoga je u većini kasnijih studija hidrogel služio kao polučvrsto OS za NO kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6. Shematski prikaz korištenja hidrogelova kao OS. Bubrenje je spontani proces, dok je skupljanje uzrokovano vanjskim podražajem koji može biti toplina, magnetsko ili električno polje.

Voda koja je ekstrahirana i zarobljena u hidrogelu tijekom NO trebala bi biti teoretski čista (ako je odbijanje od strane membrane 100%). Osim toga, kao što je prikazano na slici, voda se može otpustiti pri postupku regeneracije smanjivanjem hidrogela pod utjecajem različitih vanjskih podražaja. Prednost hidrogelova kao OS je što im je reverzna difuzija jednaka nuli i nema potrebe za daljnjom obradom otpuštene vode jer se mreže hidrogelova ne otapaju u vodi.

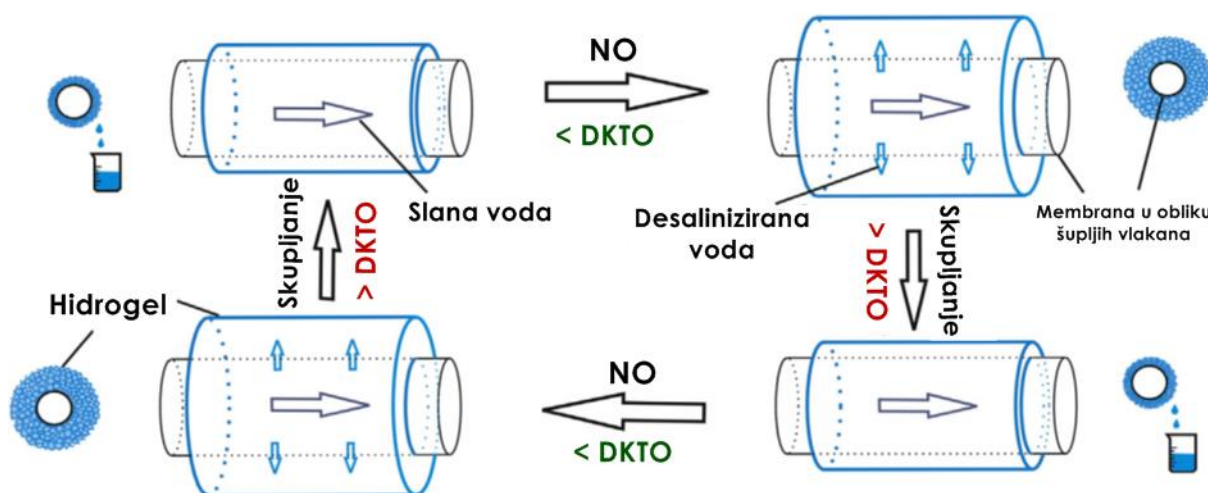
Budući da koncept osmotskog tlaka ne odgovara hidrogelovima^[43], bitno je naglasiti da je fluks vode pri NO zapravo potaknut kemijskim potencijalom ili aktivitetom vode. Osmotski tlak je samo više opipljiv i praktičan parametar koji karakterizira otopine. Bliska veza između aktiviteta vode i osmotskog tlaka može se naći u jednadžbi:

$$\pi V_A = -RT \ln a_w \quad (18)$$

Pri čemu je π osmotski tlak, V_A molarni volumen vode, R opća plinska konstanta, T apsolutna temperatura i a_w aktivitet vode.

Li i suradnici^[44] bili su prvi koji su proučavali potencijal hidrogela kao OS. Nesumnjivo, hidrogelovi građeni od umreženog PSA generirali su najveći fluks vode pri NO. To je posljedica jakih interakcija između PSA i molekula vode koje reduciraju kemijski potencijal vode i povećavaju gradijent kemijskog potencijala kroz membranu. Nažalost, regeneracija vode iz PSA je toliko loša da čak i istovremeno grijanje i stiskanje hidrauličkim tlakom može regenerirati samo mali dio vode iz hidrogela.

Cai i suradnici^[45] su pripremili hidrogel s poluisprepletenom mrežom. Značaj ovoga rada je u tome što se NO i regeneracijski ciklusi mogu reverzibilno izmjenjivati između 25 i 40 °C. Na temelju tih poluisprepletenih hidrogelova, predložen je novi koncept kvazi-kontinuirane desalinacije (slika 7.) koju pokreću temperaturne izmjene (između 25 i 40 °C). Po prvi put, demonstriran je neprekidan fluks vode koristeći hidrogel kao OS iako mu je vrijednost još uvijek vrlo niska. Također su sintetizirali nove hidrogelove kojima je baza termički osjetljivija poliiionska kapljevina. Fluks vode koji se, koristeći takva OS, postigao bio je četverostruko veći.^[46]

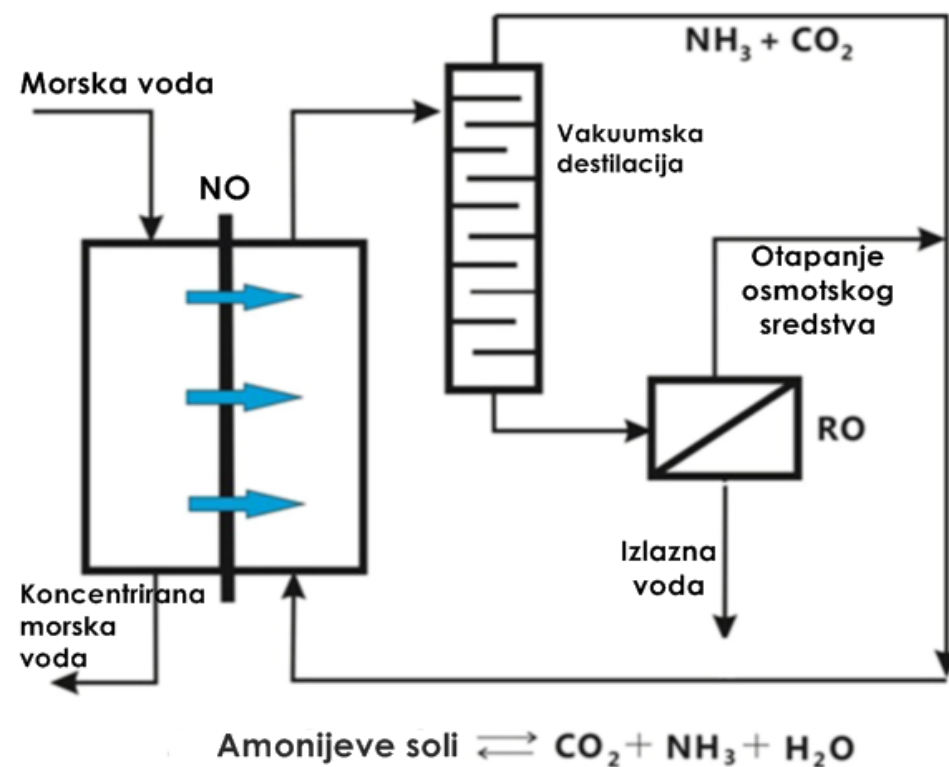


Slika 7. Desalinacija NO pomoću termički osjetljivih hidrogelova. Pri temperaturama nižim od donje kritične temperature otopine (DKTO), hidrogel apsorbira vodu kroz NO membranu iz bočate vode; pri temperaturama višim od DKTO dolazi do separacije faza tj. voda se istisne, a hidrogel regenerira za sljedeći ciklus.

Do sada, u većini studija o hidrogelovima kao OS evaluacija NO i učinka regeneracije nisu povezivani. NO je često provedena sa suhim hidrogelovima koji su davali visoke vrijednosti fluksa vode ali nisu održivi jer nakon vanjskog podražaja, skupljeni hidrogel nije u suhom stanju već sadrži značajnu količinu vode. Još jedna prepreka hidrogela je nizak fluks vode. Stoga su više prikladni za bočate vode ili druge vrste voda s niskim salinitetom, osim ako se ne nađu novi materijali.

3.3.3. Topljivi plinovi ili hlapljive kapljevine

Termolitički sustav $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ je daleko jedan od najproučavanijih sustava topljivih plinova koji služe kao osmotska sredstva. Termolitičke soli nastale reakcijom CO_2 , NH_3 i H_2O mogu generirati vrlo visoke osmotske tlakove tijekom NO. U procesu regeneracije, OS razlaže se na izvorne plinove, teoretski iza sebe ostavljajući čistu vodu. U stvarnosti zbog nedovoljne topljivosti amonijevog bikarbonata, molarni odnos NH_3 naspram CO_2 je obično veći od 1 kako bi se formirale topljivije soli kao amonijev karbonat i amonijev karbanat. To rezultira alkalnim OS s višim pH.^[47]

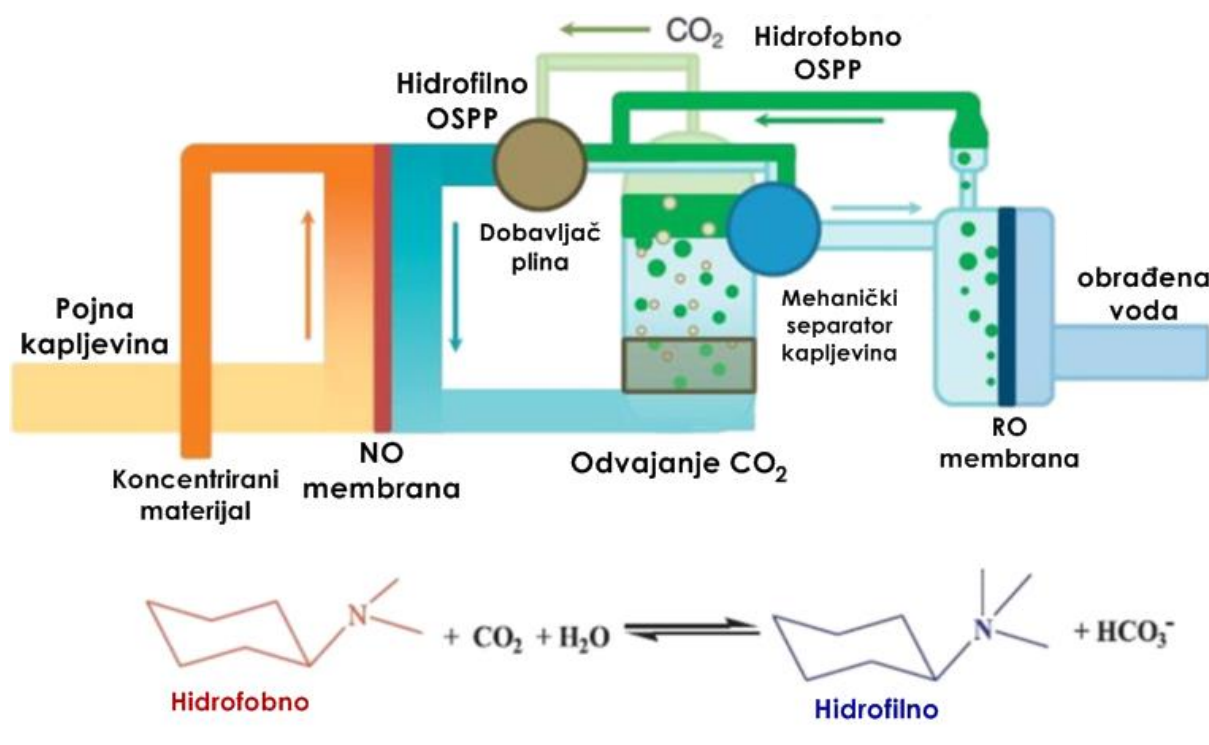


Slika 8. Desalinacija naprednom osmozom pomoću termolitičkih amonijevih soli kao OS

Međutim, kao i mnoga druga OS, $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ sustav ima svojih nedostataka. Amonijeve soli u OS imaju prilično veliku reverznu difuziju. Posljedično, karbonatni ioni na strani PK u alkalnim uvjetima se talože na membrani.^[48] Temeljiti predtretman PK kako bi se uklonili ioni poput Ca^{2+} može ublažiti problem taloženja, ali uz dodatne troškove. Osim toga, regeneracija plinovitih OS često je popraćena neželjenim isparavanjem vode.^[49] Isparavanje vode ne samo da povećava potrošnju energije, već i uzrokuje teškoće u postizanju stabilne koncentracije OS nakon regeneracije. Nadalje, zbog visoke topljivosti amonijaka, u obrađenoj vodi je neizbježna koncentracija amonijaka u tragovima. Smanjenje koncentracije amonijaka ispod dozvoljene koncentracije za pitku vodu je ekonomski neisplativo. Međutim, $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ osmotsko sredstvo se koristi za obradu otpadne vode visokog saliniteta koja nastaje proizvodnjom plina iz škriljevca.^[50,51] Također, zamjena amonijaka s trimetilaminom može značajno smanjiti reverznu difuziju OS.^[52] Međutim, temeljito uklanjanje amina još uvijek je izazov, a postoji zabrinutost zbog mirisa i toksičnosti. Unatoč svim tim nedostacima, $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ je još uvijek jedan od najviše proučavanih osmotskih sredstava i smatra se obećavajućim.

3.3.4. Osmotska sredstva s promjenjivom polarnošću (OSPP)

OSPP naširoko se primjenjuju za lako emulzioniranje/deemulzioniranje^[53] i recikliranje pjena polistirena^[54]. Stone i suradnici^[55] prvi su uveli ovu klasu molekula kao osmotska sredstva. Kao što je prikazano na slici, hidrofbni amin postaje hidrofilan i ionizira se nakon reakcije s CO₂ kako bi se proizvelo OS s vrlo visokim osmotskim tlakom. U procesu regeneracije, CO₂ se uklanja, a amin se vraća u hidrofbno neionsko, neutralno stanje. Konačna obrađena voda se dodatno obrađuje reverznom osmozom.



Slika 9. Korištenje hidrofbnog tercijarnog amina kao OSPP

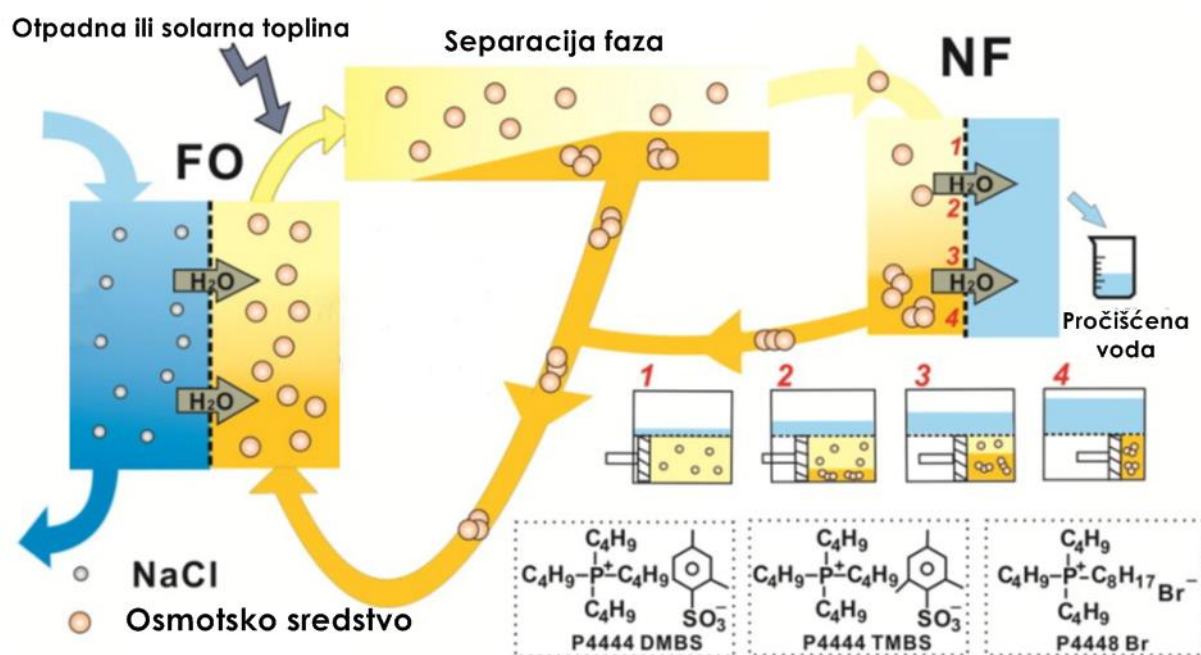
Korištenje OSPP kao osmotskog sredstva je zanimljiva ideja, međutim, jedan od izazova je njihova kompatibilnost s membranama za naprednu osmozu jer male molekule amina imaju tendenciju da nabubre i oštete membranu te smanje njenu selektivnost. Također, uklanjanje CO₂ odnosno deprotoniranje OS nije lako jer za razliku od NH₃ – CO₂, amonijeve soli otapala s promjenjivom polarnošću ne smatraju se termolitičkim. Nadalje, čak i deprotonirano OSPP i dalje ima relativno visoku topljivost u vodi (18 g/L). Za uklanjanje otopljenog ostatka amina koristi se RO, ali i takva voda je još uvijek neprikladna za piće.^[35]

3.3.5. Toplinski osjetljive molekule

U procesu napredne osmoze, osmotsko sredstvo je homogena jednofazna otopina pri temperaturi nižoj od donje kritične temperature otopine. Pri temperaturi višoj od DKTO, osmotsko sredstvo se razdvaja na dvije faze pri čemu je jedna bogatija vodom, a druga OS. U idealnom slučaju, odvajanje tih dviju faza trebalo bi biti što potpunije da se koncentrirano OS lakše regenerira, a faza bogata vodom što razrjeđenija kako bi daljnja obrada bila jednostavnija.^[35]

Derivati N-akrilat polietilenimina (PEI) i glikol etera proučavani su kao moguća osmotska sredstva DKTO tipa. Ta OS imaju vrlo stabilno ponašanje pri razdvajanju na faze iznad DKTO. Nažalost, imaju vrlo nizak osmotski tlak pa je fluks vode iz PK u OS jako slab.^[56,57]

Cai i suradnici^[58] prvi su uveli ionske kapljevine DKTO tipa kao OS. Njihova molekulska struktura prikazana je na slici zajedno sa shematskih prikazom NO procesa i regeneracije.



Slika 10. Desalinacija naprednom osmozom koristeći ionske kapljevine DKTO tipa kao OS

Sintetizirane termički osjetljive ionske kapljevine pokazuju veliki potencijal kao OS za desalinaciju jer imaju visoki osmotski tlak koji može privući vodu iz 1,6 M NaCl otopine, što je otprilike tri puta veći salinitet od morske vode. U isto vrijeme, samo blago zagrijavanje na

60°C je potrebno u postupku regeneracije da bi došlo do odvajanja na dvije faze. Faza bogatija OS može se izravno koristiti kao OS bez dodatne obrade. Faza bogata vodom se dalje obrađuje pomoću NF ili RO pri niskim tlakovima (5 bara). Separacija kapljevito-kapljevito također je puno povoljnija za regeneraciju OS u usporedbi s regeneracijom u dva stupnja koja je karakteristična za $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ (kapljevito u plinovito i zatim plinovito u kapljevito), jer može zahtijevati vakuum ili tlak za brzo uklanjanje plinova ili ponovno otapanje.^[35]

Ionske kapljevine DKTO tipa trebale bi imati više osmotske tlakove od neionskih organskih spojeva slične molekulske mase pri sličnim koncentracijama. Ionske kapljevine su također i nehlapljive te imaju odličnu termičku i kemijsku stabilnost. To su sve poželjne osobine dobrog osmotskog sredstva. Budući razvoj osjetljivih ionskih kapljevina s pažljivijim dizajniranjem molekularne strukture mogao bi postići bolju ravnotežu između hidrofobnosti i hidrofilnosti. Zanimljivo je da više hidrofobnih molekula pogoduje lakšoj regeneraciji i više su pogodne za hladnije klime jer se NO i regeneracija obavljaju pri nižim temperaturama. Verzije s više hidrofilnih molekula mogu se bolje primjenjivati u toplijoj klimi. Cilj je da se dobije visoki osmotski tlak tijekom NO, a da se regeneracija provede s najmanjim mogućim energetske troškovima.

4. RAZVOJ MEMBRANA

Idealna membrana za naprednu osmozu mora omogućiti visoki fluks vode, visoko odbijanje (zadržavanje) tvari iz pojne kapljevine i osmotskog sredstva, mora imati nisku koncentracijsku polarizaciju, visoku kemijsku otpornost, visoku mehaničku robusnost, a blokiranje membrane mora biti što manje. Na temelju navedenih karakteristika, mnogi su znanstvenici pokušali sintetizirati i ispitati membrane za NO.

S obzirom na način pripreme nedavno razvijene membrane mogu se podijeliti u tri kategorije: celulozne membrane, tankoslojne kompozitne membrane i kemijski modificirane membrane.^[1]

4.1. Celulozne membrane

Celulozni acetat (CA) se naširoko koristi za proizvodnju membrana pomoću fazne inverzije. Rane komercijalne RO membrane pripravljene su korištenjem celuloznog acetata. Standardni postupak za izradu celuloznih NO membrana uključuje faznu inverziju polimerne otopine u sredstvu za geliranje (obično hladna voda), nakon čega slijedi termička obrada dobivene membrane u vodi.

Tijekom postupka fazne inverzije, promatrana je interakcija između polimera i supstrata za lijevanje i uočeno je da je ta interakcija dominantni faktor koji utječe na strukturu CA membrana.^[59] Također je istražen i utjecaj funkcionalnih skupina asimetričnih membrana na bazi celuloznih estera na svojstva i učinkovitost NO procesa. Celulozni esteri s vrlo hidrofobnim funkcionalnim skupinama uzrokuju neispravan aktivni sloj zbog prebrze inverzije faza. Takve membrane imaju vrlo nisko ili nikakvo zadržavanje otopljenih tvari. Isto tako, jako hidrofilne membrane imaju visok fluks otopljenih tvari zbog bubrenja polimernih lanaca i slobodnog povećavanja volumena u hidratiziranom okruženju. Membrane na bazi celuloznih estera s umjerenom hidrofilnosti su, prema tome, preporučene.^[60]

Interes za proizvodnju CA membrana za NO pomoću fazne inverzije je prisutan zbog neosporivih prednosti CA membrana kao što su nisko blokiranje, visoka otpornost na degradaciju klorom, mehanička robusnost, dostupnost na tržištu, niski troškovi i visok fluks vode zbog velike hidrofilnosti. Međutim, CA membrane podložne su hidrolizi izvan uskog raspona pH i temperatura. Brza hidroliza javlja se ukoliko je pH pojne kapljevine ili osmotskog sredstva ispod 3 ili iznad 7. Također, do hidrolize dolazi i ukoliko je temperatura

PK ili OS iznad 30 – 35 °C. Osim toga, CA membrane su podložne biološkom napadu. Ova negativna svojstva se također moraju uzeti u obzir prilikom pripreme CA membrana.^[1]

4.2. Tankoslojne kompozitne membrane

Tankoslojne kompozitne membrane (TKM) za NO se proizvode kao ravne TKM i u konfiguraciji šupljikavih vlakanaca. Pripremaju se se konvencionalnom tehnikom pripreme tankoslojnih kompozitnih poliamidnih membrana za RO, a to je fazna inverzija (za pripremu poroznog potpornog sloja), a zatim površinskom polimerizacijom (za formiranje poliamidnog aktivnog sloja).

Han i suradnici^[61] razvili su ravne TKM za NO desalinaciju. Primijenjena je mokra fazna inverzija kako bi se pripremio potporni sloj s različitim sadržajem hidrofilnih sulfoniranih polietarketona (SPEK). Poliamidni aktivni sloj formiran je međupovršinskom polimerizacijom. Postignut je visoki fluks vode i rezultati su pokazali da sjedinjavanje SPEK s potpornim slojem povećava hidrofilnost membrane, smanjuje UKP, smanjuje debljinu membrane i rezultira strukturom membrane sličnoj spužvi. Studija je također otkrila da hidrofilnost membrane i debljina potpornog sloja imaju jače uloge u poboljšavanju fluksa vode u odnosu na morfologiju membrane.

Iako je većina TKM proizvedena s poliamidnim aktivnim slojem, poznato je da su poliamidne membrane vrlo podložne blokiranju zbog svojih fizikalno kemijskih površinskih svojstava. Kako bi se blokiranje smanjilo, proizvedene su poliamidne TKM s optimiziranim svojstvima površine koristeći prilagođene silicijeve nanočestice funkcionalizirane superhidrofilnim ligandima koji sadrže kvaterne amonijeve ili aminske skupine. Korištene su iste tehnike fazne inverzije i međupovršinske polimerizacije za izradu. Membrane su pokazale manju sklonost blokiranju, ali fluks vode nije zabilježen.^[62]

Važno je napomenuti da kod TKM porozni potporni sloj određuje koliki će biti fluks vode jer taj sloj diktira UKP. Selektivni aktivni sloj određuje koliko će biti odbacivanje otopljenih tvari i reverzna difuzija soli. Kako bi se poboljšala desalinacija naprednom osmozom i smanjili učinci UKP, potporni sloj mora biti vrlo porozan i vrlo hidrofilan. Međutim većina TKM na tržištu ima hidrofobni polisulfonski sloj (PSf). Zbog toga su se nedavna istraživanja membrana usmjerila na potporni sloj membrane radi poboljšanja fluksa vode i ublažavanja UKP. Na primjer, hidrofilne karboksilne kiseline ugrađene su u hidrofobnu PSf podlogu što je rezultiralo višom propusnosti za vodu u usporedbi s običnim

PSf membranama. Međutim, u ovom slučaju, mehanička stabilnost membrane se smanjila s višim koncentracijama OS.^[63]

Dodatna istraživanja su i dalje potrebna kako bi se izradile što bolje TKM sa šupljikavim vlakancima jer je većina TKM proizvedena u formi ravnih TKM.

Općenito, TKM imaju obećavajući potencijal za procese NO zbog visokog fluksa vode, boljeg odbacivanja otopljenih tvari i veće stabilnosti pri različitim pH u usporedbi s celuloznim membranama te također veću otpornost hidrolizi i biorazgradnji.^[1]

4.3. Kemijski modificirane membrane

Nedavne studije najviše su se fokusirale na kemijsku modifikaciju RO membrana koje općenito imaju lošiju primjenu za NO zbog visoke UKP uzrokovane vrlo hidrofobnim potpornim slojevima. Oblaganje polisulfonskog potpornog sloja polidopaminom (PDA) ili polivinil alkoholom (PVA) poboljšalo je fluks vode pri naprednoj osmozi provedenoj RO membranama za morsku vodu.^[64,65]

Iz spomenutih membranskih otkrića, jasno je da se nove metode za proizvodnju visoko učinkovitih NO membrana tek trebaju razviti, budući da su postojeće tehnike jednake konvencionalnim tehnikama za proizvodnju RO ili NF membrana. Osim toga, većina evaluacija membrana usredotočena je samo na određivanje koeficijenta permeabilnosti za vodu i koeficijenta permeabilnosti za otopljenu tvar za novo razvijene NO membrane. Iako su ove konstante važne, također je bitno odrediti otpornost potpornog sloja membrane difuziji otopljene tvari (K) i strukturni parametar membrane (S) za sve nove FO membrane, budući da K i S odražavaju efekt UKP. Važno je znati da većina studija procjenjuje učinkovitost membrana za NO koristeći samo deioniziranu vodu kao pojnu kapljevину. Kako bi se točno procijenio učinak UKP, ključno je da se membrane testiraju s morskom vodom kao PK (u slučaju desalinacije) jer je tada utjecaj UKP puno veći. Osim korištenja morske vode, testovi u kojima se procjenjuje učinkovitost membrane moraju koristiti i potencijalna osmotska sredstva. Za što točniju procjenu učinkovitosti membrane najbolje je integrirati razvoj membrana i OS te koristiti energetske učinkovite OS zajedno s morskom vodom kao PK. Osim toga, učinkovitost NO mora se ocijeniti na temelju specifičnog reverznog fluksa soli ($\frac{J_s}{J_w}$), a ne samo fluksa vode. Također, istraživanja razvoja membrana moraju uzeti u obzir i ponovljivost izrade membrane kako bi se olakšala komercijalizacija.^[1]

5. PRIMJENA NAPREDNE OSMOZE



Slika 12. Primjene napredne osmoze u obradi voda grupirane u dva glavna područja: desalinacija vode (lijevo), i ponovna uporaba vode (desno)

5.1. Desalinacija

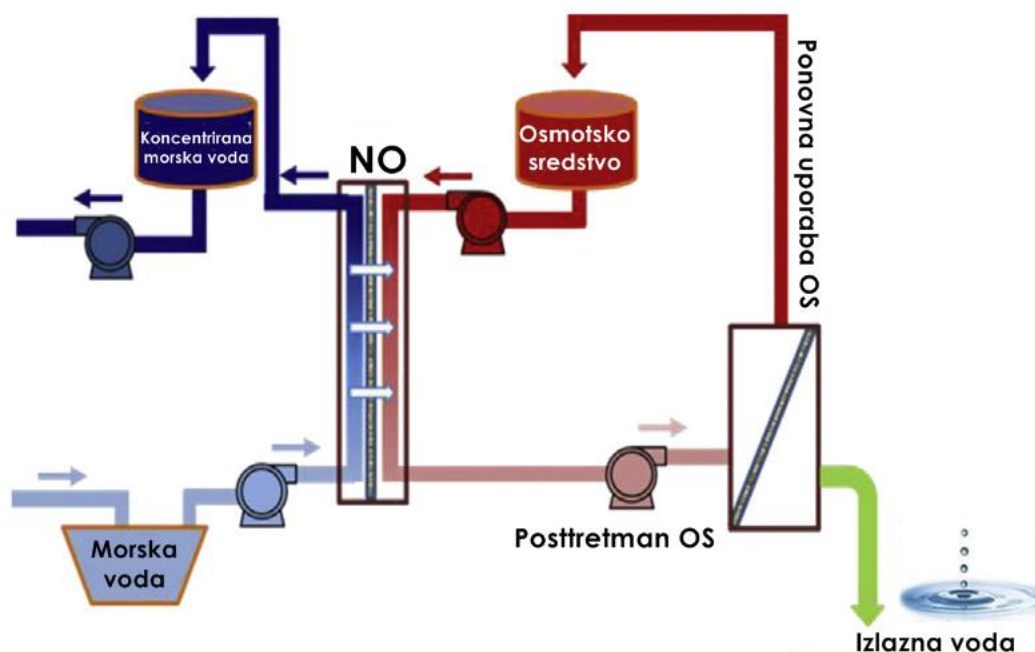
Postoje dva pristupa desalinaciji naprednom osmozom: izravna NO desalinacija i neizravna NO desalinacija.

Izravna desalinacija

Koncept izravne desalinacije naprednom osmozom je sličan drugim konvencionalnim membranskim procesima desalinacije (npr. reverzna osmoza, nanofiltracija) u kojima se slatka voda izravno dobije iz slane vode (more ili bočata voda). Izravna NO desalinacija koristi slanu vodu kao pojnu kapljevину, a osmotsko sredstvo je najčešće otopina NaCl ili $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$. U ovom procesu je nužan dodatan korak, regeneracija OS, kako bi se izdvojila slatka voda iz razrijeđenog OS.

Britanska tvrtka Modern Water razvila je komercijalno NO postrojenje za izravnu desalinaciju morske vode (nalazi se u Al Najdahu, Oman). Izgradnja postrojenja je dovršena 2012. godine i trenutno je u radu. Pokazalo se da postrojenje ima smanjenu potrošnju kemikalija, niže kapitalne izdatke i troškove održavanja, robusne membrane otporne na

blokiranje i manji utjecaj na okolinu prema emisiji CO₂ u atmosferu, tzv. niži ugljični otisak, od konkurentskih tehnologija, kao što su konvencionalni visokotlačni RO membranski sustavi. Te prednosti su uglavnom povezane sa smanjenjem blokiranja RO membrana jer se NO koristi kao predtretman.^[66]



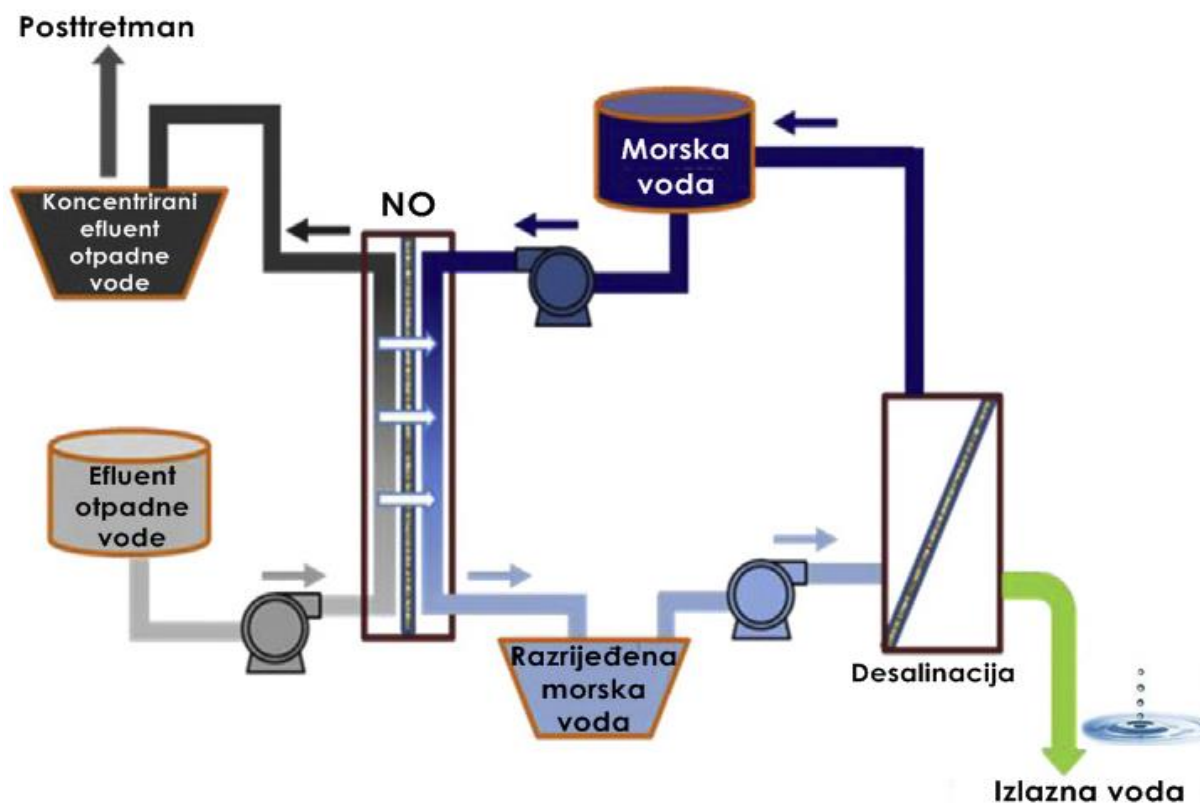
Slika 13. Shema procesa izravne desalinacije

Neizravna desalinacija

Neizravna desalinacija koristi vodu visokog saliniteta kao OS, a vodu umanjene kvalitete (npr. otpadne ili oborinske vode) kao PK. Morska voda i bočata voda su potencijalna OS za neizravnu desalinaciju. Osim besplatnog osmotskog sredstva (morska i bočata voda), ovaj proces je atraktivan jer se kao pokretačka sila koristi prirodni osmotski tlak.

Studije o korištenju primarnog efluenta kao pojne kapljevine, dale su uvid u koncept korištenja NO kako bi se izbjegla skupa obrada otpadne vode konvencionalnim metodama. Koncentrirani primarni efluent otpadne vode pruža naknadnu, isplativiju obradu uključujući oporavak bioenergije (bioplin) kada se anaerobni postupak koristi za obradu koncentrirane pojne kapljevine.^[67]

Eksperimenti s neizravnom desalinacijom pokazali su sposobnost NO membrana da odbace hranjive tvari iz otpadnih voda, posebice fosfate. Odbacivanje dušikovih spojeva je umjereno.^[68]



Slika 14. Shema procesa neizravne desalinacije

Kada se NO kombinira s niskotlačnom RO, utvrđeno je da taj hibridni proces djeluje kao dvostruka barijera protiv mikroonečišćenja, uključujući farmaceutski aktivne spojeve, hormone i druga organska onečišćenja.^[69] Koristeći komunalnu otpadnu vodu kao PK te morsku vodu kao OS, NO membrane su zadržale većinu mikroonečišćenja; zadržavanje je bilo umjereno za hidrofilne neutralne nečistoće (44 – 95%) umjereno za hidrofobne neutralne nečistoće (48 – 92%) i visoko za hidrofilna ionska mikroonečišćenja (96 – 95%). No, kombinirana s niskotlačnom RO učinkovita je u odbacivanju hidrofilnih neutralnih mikroonečišćenja niske molekulske mase (zadržavanje veće od 89,1%). Za ostale spojeve zadržavanja su bila veća od 99%.^[70]

5.2. Obrada voda lošije kvalitete i ponovna uporaba

Većina NO postupaka obrade vode lošije kvalitete i ponovne uporabe slična je metodi izravne desalinacije morske vode, gdje je voda umanjene kvalitete pojna kapljevina, a osmotsko sredstvo služi kako bi se smanjio volumen pojne kapljevine. OS se naknadno obrađuje posttretmanima. Primjeri dobivanja vode iz otpadne vode opisani su u odjeljku o

neizravnoj desalinaciji jer je morska ili bočata voda korištena kao OS. U ovom odjeljku se opisuju procesi koji ne moraju nužno uključivati morsku ili bočatu vodu kao OS.

Obrada komunalnih otpadnih voda

Membranski bioreaktor (MBR), koji uključuje obradu aktivnim muljem i membransku separaciju, postao je jedan od najčešće primjenjivanih tehnologija u obradi mnogih vrsta otpadnih voda. Integracija NO i MBR može smanjiti potrošnju energije kod konvencionalnih MBR. Također, ovaj sustav ima stabilniji fluks, bolje uklanja onečišćenja, a blokiranje se kontrolira zračnim ispiranjem.^[66]

NO je testirana za uklanjanje vode iz produkta anaerobne digestije bogatog nutrijentima.^[71] Reverzna osmoza se može koristiti za dobivanje slatke vode iz čistog i razrijeđenog osmotskog sredstva (npr. otopine NaCl), dok se organski spojevi zadrže u NO koraku. Napredna osmoza se također koristi za uklanjanje vode iz aktivnog mulja. EDTA natrijeva sol ispitana je kao moguće osmotsko sredstvo za uklanjanje vode iz mulja bogatog hranjivim tvarima. Hranjive tvari su uspješno uklonjene NO. Makromolekularna OS (soli na bazi EDTA-e) se mogu naknadno obraditi nanofiltracijom.^[72]

Fotonaponski pogonjen sustav napredna osmoza – elektrodijaliza (NO – ED) je testiran kao mogući sustav za obradu sekundarnog efluenta otpadne vode. Proces je pokazao dobru učinkovitost za uklanjanje ukupnog organskog ugljika iz pojne kapljevine.^[73] Koristeći prirodnu energiju, (osmotski tlak i solarnu energiju), ovaj hibridni sustav je povoljan za opskrbu izoliranih područja, udaljenih područja i otoka pitkom vodom.

Obrada industrijskih otpadnih voda

Veliki dio obrade voda lošije kvalitete odnosi se na industrijske otpadne vode. Tvrtka u SAD-u je uspješno projektirala sustav temeljen na NO koji reciklira otpadnu vodu nastalu bojenjem tekstila i tepiha.^[74,75] Još jedna primjena NO je uklanjanje teških metala iz industrijske otpadne vode. Proučavani su učinci hidrodinamičkih uvjeta, organskog blokiranja, temperature i svojstava PK i OS. NO membrana pokazuje gotovo potpuno zadržavanje metala Pb, Zn, Cu i Cd te ukazuje da bi mogla biti pogodna i ekonomična metoda za obradu industrijskih otpadnih voda.^[76]

Danas se većina sustava za obradu industrijskih otpadnih voda naprednom osmozom primjenjuje u obradi voda iz naftne industrije. Svježa voda se može dobiti iz sintetičkih uljnih otopina visoke koncentracije (do 200 000 ppm) pomoću prilagođenih tankoslojnih kompozitnih membrana pri fluksu od $11,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. NO u kombinaciji s RO se koristi za povrat otpadne vode korištene pri istraživanjima i sposobna je dnevno reciklirati 900 000 L otpadne vode nastale bušenjem.^[77]

Ostale primjene napredne osmoze (za obradu voda lošije kvalitete)

Napredna osmoza pogonjena gnojivom nova je primjena NO u ponovnom korištenju vode. Mješavina gnojiva koristi se kao osmotsko sredstvo. Preliminarni testovi pokazuju da 1 kg komercijalnog gnojiva može ekstrahirati 11 – 29 L pitke vode iz morske vode. Tehnologija se primjenjuje za navodnjavanje u obalnim područjima s nestašicom vode.^[78]

Budući da se napredna osmoza oslanja na prirodni osmotski tlak kao pokretačku silu, ima obećavajući potencijal za hitnu opskrbu vodom u područjima gdje električna energija ili drugi izvori energije nisu dostupni. Proces NO s mješavinom šećera i soli kao OS može ekstrahirati vodu iz vode smanjene kvalitete te se razrijeđeno osmotsko sredstvo može koristiti kao energetska piće. Ovaj koncept se praktično primjenjuje u vojnim vježbama, svemirskim misijama i operacijama pomoći pri katastrofama.^[66]

U posljednjih nekoliko godina sve je veći interes za integracijom NO u mikrobnim gorivim ćelijama. U usporedbi s neizravnom NO desalinacijom, pri kojoj se otpadna voda koncentrira, a morska voda razrjeđuje te mora ići na daljnju obradu, osmotska mikroba goriva ćelija može istovremeno ekstrahirati vodu, biološki obraditi otpadnu vodu i proizvoditi bioenergiju.^[79]

NASA je razvila novu tehnologiju koja uključuje NO, a služi za proizvodnju bioenergije. Postupak uključuje slatkovodne alge i otpatke u prozirnim plastičnim vrećama s umetcima NO membrane. Alge apsorbiraju ugljikov dioksid iz atmosfere i hranjive tvari iz otpadaka i proizvode biogorivo i kisik. NO membrana omogućuje razmjenu ugljikovog dioksida i kisika između atmosfere i pregrada te svježe vode iz otpadaka u okolnu morsku vodu dok hranjive tvari ostaju u zatvorenim vrećicama.^[80]

6. ZAKLJUČAK

Napredna osmoza je novi membranski postupak koji se potencijalno može koristiti kao energetski učinkovita alternativa konvencionalnim membranskim postupcima obrade voda kao što su reverzna osmoza i nanofiltracija.

Zbog rastuće potražnje za čistom vodom i potrebom za smanjenjem troškova proizvodnje čiste vode, prisutan je eksponencijalni rast zanimanja za naprednu osmozu, a time i istraživanja učinkovitih osmotskih sredstava i membrana. Konstantan napredak i nova saznanja trebali bi prevladati postojeće izazove s kojima se suočava napredna osmoza.

Koncentracijska polarizacija može se ublažiti korištenjem osjetljivih osmotskih sredstava s manjim molekulskim masama, ali i novim membranama s naprednim strukturama te optimiziranjem uvjeta rada. Sigurno je da će se potraga za „idealnim“ osmotskim sredstvom nastaviti budući da su dosadašnji rezultati pokazali kako uz odgovarajuća osjetljiva osmotska sredstva napredna osmoza može biti komplementarna tehnologijama poput reverzne osmoze. Pokazalo se da napredna osmoza ima primjenu tamo gdje je reverzna osmoza neekonomična ili neprimjenjiva, npr. obrada pojnih kapljevina visokog saliniteta ili visoke sklonosti blokiranju membrana.

Nadalje, postoji mogućnost znatnog smanjenja troškova energije s naprednom osmozom kada se koristi termalna energija umjesto električne s prikladnim osjetljivim osmotskim sredstvima. Također, trebalo bi uložiti više napora kako bi se solarna energija iskoristila za regeneraciju i konvencionalnih i termički osjetljivih osmotskih sredstava.

Zaključno, jasno je da u istraživanjima napredne osmoze (membrane, osmotska sredstva, moguće primjene) ima još puno mjesta za napredak.

7. SIMBOLI I SKRAĆENICE

Simboli

| | |
|------------------|---|
| π | osmotski tlak, [Pa] |
| c | molarna koncentracija otopine, [mol dm ⁻³] |
| R | opća plinska konstanta, [J mol ⁻¹ K ⁻¹] |
| T | temperatura, [K] |
| N | broj iona |
| x_1 | molarni udio elektrolita |
| V_2 | molarni volumen vode, [dm ³ mol ⁻¹] |
| φ | koeficijent osmotskog tlaka |
| J_w | fluks vode, [m ⁻³ m ⁻² s ⁻¹] |
| A | koeficijent permeabilnosti membrane, [m ³ m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹] |
| σ | refleksijski koeficijent |
| $\Delta\pi$ | diferencijal osmotskog tlaka, [Pa] |
| ΔP | primjenjeni hidraulički tlak, [Pa] |
| $\Delta\pi_{UK}$ | idealna pokretačka sila, [Pa] |
| $\pi_{OS,b}$ | osmotski tlak osmotskog sredstva, [Pa] |
| $\pi_{PK,b}$ | osmotski tlak pojne kapljevine, [Pa] |
| K | otpornost potpornog sloja membrane difuziji otopljene tvari, [s m ⁻¹] |
| S | strukturni parametar membrane |
| D | difuzijski koeficijent, [m ² s ⁻¹] |
| $\Delta\pi_{ef}$ | stvarna pokretačka sila, [Pa] |
| $\pi_{OS,a}$ | osmotski tlak osmotskog sredstva na aktivnom sloju membrane, [Pa] |
| $\pi_{PK,a}$ | osmotski tlak pojne kapljevine na aktivnom sloju membrane, [Pa] |
| $\pi_{PK,m}$ | osmotski tlak pojne kapljevine uz površinu membrane, [Pa] |
| k_{PK} | koeficijent prijenosa tvari pojne kapljevine, [m s ⁻¹] |
| $\pi_{OS,m}$ | osmotski tlak osmotskog sredstva uz površinu membrane, [Pa] |
| k_{OS} | koeficijent prijenosa tvari osmotskog sredstva, [m s ⁻¹] |
| Sh | Sherwoodova značajka |
| d_h | hidraulički promjer, [m] |

| | |
|------------|--|
| B | salinitetni koeficijent permeabilnosti membrane, [m s^{-1}] |
| J_s | reverzni fluks soli, [$\text{m}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$] |
| Δc | diferencijal koncentracija otopljene tvari s obje strane membrane, [mol dm^{-3}] |
| $J_{OS,s}$ | fluks osmotskog sredstva, [$\text{m}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$] |
| $J_{PK,s}$ | fluks pojne kapljevine, [$\text{m}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$] |
| B_{OS} | prividni salinitetni koeficijent permeabilnosti membrane na strani osmotskog sredstva, [m s^{-1}] |
| B_{PK} | prividni salinitetni koeficijent permeabilnosti membrane na strani pojne kapljevine, [m s^{-1}] |
| i | van't Hoffov faktor |
| n | količina otopljene tvari [mol] |
| V | volumen otopine [dm^3] |
| V_A | molarni volumen vode, [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$] |
| a_w | aktivitet vode |

Skraćenice

| | |
|------|---|
| RO | reverzna osmoza |
| NF | nanofiltracija |
| NO | napredna osmoza |
| PK | pojna kapljevina |
| OS | osmotsko sredstvo |
| TUO | tlakom usporena osmoza |
| KP | koncentracijska polarizacija |
| UKP | unutrašnja koncentracijska polarizacija |
| VKP | vanjska koncentracijska polarizacija |
| RDS | reverzna difuzija soli |
| TKM | tankoslojne kompozitne membrane |
| PEG | polietilen glikol |
| MD | membranska destilacija |
| PSA | polinatrijev akrilat |
| NČ | nanočestice |
| DKTO | donja kritična temperatura otopine |
| OSPP | osmotska sredstva s promjenjivom polarnosti |
| PEI | polietilenimin |
| CA | celuloza acetat |
| SPEK | sulfonirani polieterketon |
| Psf | polisulfonski |
| PDA | polidopamin |
| PVA | polivinil alkohol |
| MBR | membranski bioreaktor |
| ED | elektrodijaliza |

8. LITERATURA

- [1] M. Qasim, N. A. Darwish, S. Sarp, N. Hilal, Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: A comprehensive review, *Desalination* 374 (2015) 47–69.
- [2] A. Yokozeki, Osmotic pressures studied using a simple equation-of-state and its applications, *Appl. Energy* 83 (2006) 15–41.
- [3] OLI Stream Analyzer 2.0, OLI Systems Inc., Morris Plains, NJ, 2005.
- [4] T.Y. Cath, A.E. Childress, M. Elimelech, Forward osmosis: principles, applications, and recent developments, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 70–87.
- [5] Q. Ge, M. Ling, T.Chung, Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future, *J. Membr. Sci.* 442 (2013) 225–237.
- [6] S. Zhaoa, L. Zoua, C. Y. Tangb, D. Mulcahy, Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges, *J. Membr. Sci.* 396 (2012) 1– 21.
- [7] J. R. McCutcheon, M. Elimelech, Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 237–247.
- [8] M.F. Grubera, C.J. Johnsonc, C.Y. Tangd, M. H. Jensen, L. Ydec, C. Hélix-Nielsen, Computational fluid dynamics simulations of flow and concentration polarization in forward osmosis membrane systems, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 488– 495.
- [9] S. Loeb, L. Titelman, E. Korngold, J. Freiman, Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane, *J. Membr. Sci.* 129 (1997) 243-249.
- [10] J. R. McCutcheon, M. Elimelech, Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 237–247.
- [11] J.J. Qin, S. Chen, M.H. Oo, K.A. Kekre, E.R. Cornelissen, C.J. Ruiken, Experimental studies and modeling on concentration polarization in forward osmosis, *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 2897–2904.
- [12] C.Y. Tang, Q. She, W.C.L. Lay, R.Wang, A.G. Fane, Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration, *J. Membr. Sci.* 354 (2010) 123–133.
- [13] W.C.L. Lay, T.H. Chong, C.Y. Tang, A.G. Fane, J. Zhang, Y. Liu, Fouling propensity of forward osmosis: investigation of the slower flux decline phenomenon, *Water Sci. Technol* 2010, pp. 927–936.
- [14] W.A. Phillip, J.S. Yong, M. Elimelech, Reverse draw solute permeation in forward

- osmosis: modeling and experiments, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5170–5176.
- [15] N.T. Hancock, T.Y. Cath, Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6769–6775.
- [16] B. Kim, S. Lee, S. Hong, A novel analysis of reverse draw and feed solute fluxes in forward osmosis membrane process, *Desalination* 352 (2014) 128–135.
- [17] D.L. Shaffer, J.R. Werber, H. Jaramillo, S. Lin, M. Elimelech, Forward osmosis: where are we now? *Desalination* 356 (2015) 271–284.
- [18] W. Guo, H.H. Ngo, J. Li, A mini-review on membrane fouling, *Bioresour. Technol.* 122 (2012) 27–34.
- [19] Y. Kim, M. Elimelech, H.K. Shon, S. Hong, Combined organic and colloidal fouling in forward osmosis: fouling reversibility and the role of applied pressure, *J. Membr. Sci.* 460 (2014) 206–212.
- [20] C. Boo, M. Elimelech, S. Hong, Fouling control in a forward osmosis process integrating seawater desalination and wastewater reclamation, *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 148–156.
- [21] D. L. Shaffer, H. Jaramillo, S. R. Castrillón, X. Lu, M. Elimelech, Post-fabrication modification of forward osmosis membranes with a poly(ethylene glycol) block copolymer for improved organic fouling resistance, *J. Membr. Sci.* 490 (2015) 209–219.
- [22] T. S. Chung, X. Li, R. C. Ong, Q. Ge, H. L. Wang, G. Han, Emerging forward osmosis (FO) technologies and challenges ahead for clean water and clean energy applications, *Curr. Opinion Chem. Eng.* 1 (2012) 246–257.
- [23] K. Y. Wang, M. M. Teoh, A. Nugroho, T. S. Chung, Integrated forward osmosis - membrane distillation (FO–MD) hybrid system for the concentration of protein solutions, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 2421–2430.
- [24] A. Achilli, T. Y. Cath, E. A. Marchand, A. E. Childress, The forward osmosis membrane bioreactor: a low fouling alternative to MBR processes, *Desalination* 239 (2009) 10–21.
- [25] A. Achilli, T. Y. Cath, A. E. Childress, Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications, *J. Membr. Sci.* 364 (1-2) (2010) 233–241.
- [26] P. Zhao, Q. Yue, B. Gao, J. Kong, H. Rong, P. Liu, H.K. Shon, Q. Li, Influence of different ion types and membrane orientations on the forward osmosis performance, *Desalination* 344 (2014) 123–128.
- [27] Q. Ge, J. Su, G.L. Amy, T.S. Chung, Exploration of polyelectrolytes as draw solutes in forward osmosis processes, *Water Res.* 46 (4) (2012) 1318–1326.
- [28] E. Tian, C. Hu, Y. Qin, Y. Ren, X. Wang, P. Xiao, X. Yang, A study of poly (sodium 4-styrenesulfonate) as draw solute in forward osmosis, *Desalination* 360 (2015) 130–137.

- [29] D. Zhao, S. Chen, P. Wang, Q. Zhao, X. Lu, A dendrimer-based forward osmosis draw solute for seawater desalination, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (42) (2014) 16170–16175.
- [30] M. L. Stone, A. D. Wilson, M. K. Harrup, F. F. Stewart, An initial study of hexavalent phosphazene salts as draw solutes in forward osmosis, *Desalination* 312 (2013) 130–136.
- [31] Q. Long, G. Qi, Y. Wang, Synthesis and application of ethylenediamine tetrapropionic salt as a novel draw solute for forward osmosis application, *AIChE J.* 61 (4) (2015) 1309–1321.
- [32] N.T. Hau, S.-S. Chen, N.C. Nguyen, K.Z. Huang, H.H. Ngo, W. Guo, Exploration of EDTA sodium salt as novel draw solution in forward osmosis process for dewatering of high nutrient sludge, *J. Membr. Sci.* 455 (2014) 305–311.
- [33] K. Lutchmiah, L. Lauber, K. Roest, D.J.H. Harmsen, J.W. Post, L.C. Rietveld, J.B. van Lier, E.R. Cornelissen, Zwitterions as alternative draw solutions in forward osmosis for application in wastewater reclamation, *J. Membr. Sci.* 460 (2014) 82–90.
- [34] G. Gadelha, M.S. Nawaz, N.P. Hankins, S.J. Khan, R. Wang, C.Y. Tang, Assessment of micellar solutions as draw solutions for forward osmosis, *Desalination* 354 (2014) 97–106.
- [35] Y. Cai, X. M. Hu, A critical review on draw solutes development for forward osmosis, *Desalination* 391, (2016) 16–29.
- [36] C.X. Guo, D. Zhao, Q. Zhao, P. Wang, X. Lu, Na(+)-functionalized carbon quantum dots: a new draw solute in forward osmosis for seawater desalination, *Chem. Commun.* 50 (55) (2014) 7318–7321.
- [37] Y. Na, S. Yang, S. Lee, Evaluation of citrate-coated magnetic nanoparticles as draw solute for forward osmosis, *Desalination* 347 (2014) 34–42.
- [38] Y.C. Kim, S. Han, S. Hong, A feasibility study of magnetic separation of magnetic nanoparticle for forward osmosis, *Water Sci. Technol.* 64 (2) (2011) 469–476.
- [39] Q. Zhao, N. Chen, D. Zhao, X. Lu, Thermoresponsive magnetic nanoparticles for seawater desalination, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (21) (2013) 11453–11461.
- [40] M.M. Ling, T.-S. Chung, Surface-dissociated nanoparticle draw solutions in forward osmosis and the regeneration in an integrated electric field and nanofiltration system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (47) (2012) 15463–15471.
- [41] M.M. Ling, T.-S. Chung, Novel dual-stage FO system for sustainable protein enrichment using nanoparticles as intermediate draw solutes, *J. Membr. Sci.* 372 (1) (2011) 201–209.
- [42] J. Höpfner, T. Richter, P. Košovan, C. Holm, M. Wilhelm, *Seawater Desalination Via Hydrogels: Practical Realisation And First Coarse Grained Simulations*, *Intelligent Hydrogels*, Springer 2013, pp. 247–263.

- [43] S. Zhao, Osmotic pressure versus swelling pressure: comment on “bifunctional polymer hydrogel layers as forward osmosis draw agents for continuous production of fresh water using solar energy”, *Environ. Sci. Technol.* 48 (7) (2014) 4212–4213.
- [44] D. Li, X. Zhang, J. Yao, G.P. Simon, H. Wang, Stimuli-responsive polymer hydrogels as a new class of draw agent for forward osmosis desalination, *Chem. Commun.* 47 (6) (2011) 1710–1712.
- [45] Y. Cai, W. Shen, S.L. Loo, W.B. Krantz, R. Wang, A.G. Fane, X. Hu, Towards temperature driven forward osmosis desalination using semi-IPN hydrogels as reversible draw agents, *Water Res.* 47 (2013) 3773–3781.
- [46] Y. Cai, R. Wang, W.B. Krantz, A.G. Fane, X. Hu, Exploration of using thermally responsive polyionic liquid hydrogels as draw agents in forward osmosis, *RSC Adv.* 5 (118) (2015) 97143–97150.
- [47] R.L. McGinnis, N.T. Hancock, M.S. Nowosielski-Slepowron, G.D. McGurgan, Pilot demonstration of the NH₃/CO₂ forward osmosis desalination process on high salinity brines, *Desalination* 312 (2013) 67–74.
- [48] Z. Li, R.V. Linares, S. Bucs, C. Aubry, N. Ghaffour, J.S. Vrouwenvelder, G. Amy, Calcium carbonate scaling in seawater desalination by ammonia–carbon dioxide forward osmosis: Mechanism and implications, *J. Membr. Sci.* 481 (2015) 36–43.
- [49] R. Semiat, Energy issues in desalination processes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (22) (2008) 8193–8201.
- [50] D.L. Shaffer, L.H. Arias Chavez, M. Ben-Sasson, S. Romero-Vargas Castrillón, N.Y. Yip, M. Elimelech, Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: drivers, technologies, and future directions, *Environ. Sci. Technol.* 47 (17) (2013) 9569–9583.
- [51] B.D. Coday, P. Xu, E.G. Beaudry, J. Herron, K. Lampi, N.T. Hancock, T.Y. Cath, The sweet spot of forward osmosis: treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams, *Desalination* 333 (1) (2014) 23–35.
- [52] C. Boo, Y.F. Khalil, M. Elimelech, Performance evaluation of trimethylamine–carbon dioxide thermolytic draw solution for engineered osmosis, *J. Membr. Sci.* 473 (2015) 302–309.
- [53] Y. Liu, P.G. Jessop, M. Cunningham, C.A. Eckert, C.L. Liotta, Switchable surfactants, *Science* 313 (5789) (2006) 958–960.
- [54] P.G. Jessop, L. Kozycz, Z.G. Rahami, D. Schoenmakers, A.R. Boyd, D. Wechsler, A.M. Holland, Tertiary amine solvents having switchable hydrophilicity, *Green Chem.* 13 (3) (2011) 619–623.

- [55] M.L. Stone, C. Rae, F.F. Stewart, A.D. Wilson, Switchable polarity solvents as draw solutes for forward osmosis, *Desalination* 312 (2013) 124–129.
- [56] Y. Mok, D. Nakayama, M. Noh, S. Jang, T. Kim, Y. Lee, Circulatory osmotic desalination driven by a mild temperature gradient based on lower critical solution temperature (LCST) phase transition materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (44) (2013) 19510–19517.
- [57] D. Nakayama, Y. Mok, M. Noh, J. Park, S. Kang, Y. Lee, Lower critical solution temperature (LCST) phase separation of glycol ethers for forward osmotic control, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (11) (2014) 5319–5325.
- [58] Y. Cai, W. Shen, J. Wei, T.H. Chong, R. Wang, W.B. Krantz, A.G. Fane, X. Hu, Energy efficient desalination by forward osmosis using responsive ionic liquid draw solutes, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 1 (3) (2015) 341–347.
- [59] S. Zhang, K.Y. Wang, T.S. Chung, Y.C. Jean, H. Chen, Molecular design of the cellulose ester-based forward osmosis membranes for desalination, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 2008–2018.
- [60] R.C. Ong, T.S. Chung, B.J. Helmer, J.S. DeWit, Novel cellulose esters for forward osmosis membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 16135–16145,
- [61] G. Han, T.S. Chung, M. Toriida, S. Tamai, Thin-film composite forward osmosis membranes with novel hydrophilic supports for desalination, *J. Membr. Sci.* 423–424 (2012) 543–555.
- [62] A. Tiraferri, Y. Kang, E.P. Giannelis, M. Elimelech, Highly hydrophilic thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 5044–5053.
- [63] Y.H. Cho, J. Han, S. Han, M.D. Guiver, H.B. Park, Polyamide thin-film composite membranes based on carboxylated polysulfone microporous support membranes for forward osmosis, *J. Membr. Sci.* 445 (2013) 220–227.
- [64] A. Saraf, K. Johnson, M.L. Lind, Poly(vinyl) alcohol coating of the support layer of reverse osmosis membranes to enhance performance in forward osmosis, *Desalination* 333 (2014) 1–9.
- [65] J.T. Arena, S.S. Manickam, K.K. Reimund, B.D. Freeman, J.R. McCutcheon, Solute and water transport in forward osmosis using polydopamine modified thin film composite membranes, *Desalination* 343 (2014) 8–16.
- [66] R. Valladares Linares, Z. Li, S. Sarp, Sz.S. Bucs, G. Amy, J.S. Vrouwenvelder, Forward osmosis niches in seawater desalination and wastewater reuse, *Water Res.* 66 (2014) 122–139.

- [67] P.L. McCarty, J. Bae, J. Kim, Domestic wastewater treatment as a net energy producer - can this be achieved? *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 7100-7106.
- [68] R. Valladares Linares, Z. Li, M. Abu-Ghdaib, C.-H. Wei, G. Amy, J.S. Vrouwenvelder, Water harvesting from municipal wastewater via osmotic gradient: an evaluation of process performance, *J. Membr. Sci.* 447 (2013) 50-56.
- [69] T.Y. Cath, J.E. Drewes, C.D. Lundin, A novel hybrid forward osmosis process for drinking water augmentation using impaired water and Saline water sources. In: *Proceedings of the 24th Annual WaterReuse Symposium*, September 13-16, 2009, Seattle, Washington.
- [70] R. Valladares Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, G. Amy, Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane, *Water Res.* 45 (20) (2011) 6737-6744.
- [71] R.W. Holloway, A.E. Childress, K.E. Dennett, T.Y. Cath, Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate, *Water Res.* 41 (17) (2007), 4005-4014.
- [72] N.T. Hau, S.-S. Chen, N.C. Nguyen, K.Z. Huang, H.H. Ngo, W. Guo, Exploration of EDTA sodium salt as novel draw solution in forward osmosis process for dewatering of high nutrient sludge, *J. Membr. Sci.* 455 (2014) 305-311.
- [73] Y. Zhang, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van der Bruggen, A natural driven membrane process for brackish and wastewater treatment: photovoltaic powered ED and FOhybrid system *Environ. Sci. Technol.* 47 (18) (2013) 10548-10555.
- [75] Catalyx, 2009. High BOD and COD carpetdyeing wastewater recycled using forward osmosis. *Membr. Technol.*, 8. April 2009.
- [76] Z. Li, R. Valladares Linares, M. Abu-Ghdaib, T. Zhan, V. Yangali-Quintanilla, G. Amy, Osmotically driven membrane process for the management of urban runoff in coastal regions, *Water Res.* 48 (2014) 200-209.
- [77] HTI, 2011. Oil wastewater treatment & gas wastewater treatment: lead story. http://www.htiwater.com/divisions/oil-gas/lead_story.html.
- [78] S. Phuntsho, H.K. Shon, S. Hong, S. Lee, S. Vigneswaran, A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: evaluating the performance of fertilizer draw solutions, *J. Membr. Sci.* 375 (1-2) (2011) 172-181.
- [79] C.M. Werner, B.E. Logan, P.E. Saikaly, G. Amy, Wastewater treatment, energy recovery and desalination using a forward osmosis membrane in an air-cathode microbial osmotic fuel cell, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 116-122.
- [80] NASA, 2012. NASA showcases innovative method to grow algaebased biofuels. http://www.nasa.gov/centers/ames/news/features/2012/omega_algae_feature.html.

9. ŽIVOTOPIS

Gabrijela Biloš rođena je 12. lipnja 1994. godine u Splitu. Osnovnu školu završava u OŠ Manuš te potom Prirodoslovno - matematičku gimnaziju u Splitu, poznatom još i pod nazivom Mioc. Godine 2013. upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Od 2015. Sudjeluje u udruzi BEST (Board of European Students of Technology) u organizaciji natjecanja AIBG (Artificial Intelligence BattleGround) i EBEC Zagreb – Dani inženjera.